Dampfdruck und Ebullioskopie des Jods.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt von

Carl Naumann

aus **Sebnitz** i. Sa.

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1909.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Beckmann und **Hantzsch.**

Leipzig, den 23. Juni 1909.

Der Procancellar.

Köster.

Meiner lieben Mutter
und dem Andenken meines Vaters
in Dankbarkeit.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. E. Beckmann,

der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab, sage ich auch an dieser Stelle für das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank.

Zu besonderem Danke bin ich

Herrn Privatdozent Dr. phil. P. Waentig

verpflichtet für seine stetige liebenswürdige Unterstützung, die er mir während des Verlaufs meiner Arbeiten zuteil werden ließ. Auch

Herrn Dr. phil. O. Liesche

danke ich für das dieser Arbeit entgegengebrachte rege Interesse.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546804_0048

Inhalt.

Seite

Einleitung 9

I. Die Molekulargröße des Jods 10

A. In Schwefelkohlenstoff 10

1. Bestimmung von α 10

2. Bestimmung der molekularen Siedepunktserhöhung . . 11

3. Molekulargewichtsbestimmung von Jod 12

B. In Äthyläther 12

1. Bestimmung von α 12

2. Bestimmung der molekularen Siedepunktserhöhung . . 12

3. Molekulargewichtsbestimmung des Jods 13

Zusammenfassung 13

II. Dampfdruckbestimmungen des festen Jods 15

Einleitung 15

Dampfdruck des festen Jods 15

Experimenteller Teil 19

III. Dampfdruck des Jodes über siedend gesättigten Lösungen 32

A. Maximale Löslichkeit von Jod in organischen Lösungsmitteln 32

B. Dampfdruckbestimmungen 35

1. In Äthyläther 37

2. In Schwefelkohlenstoff 38

3. In Chloroform 39

4. In Tetrachlorkohlenstoff 40

5. In Benzol 41

Zusammenfassung 43

C. Bestimmung von α bei verschiedenen Konzentrationen . . 46

1. In Äthyläther 47

2. In Schwefelkohlenstoff 48

3. In Chloroform 49

4. In Tetrachlorkohlenstoff 50

5. In Benzol 50

Zusammenfassung 52

Seite

IV. Molekulargewichtsbestimmungen bei hohen Konzentrationen 54
Experimenteller Teil 55
1. Jod in Schwefelkohlenstoff 56
2. Jod in Äther 61
Zusammenfassung 64
V. Theoretische Betrachtungen 65
Zusammenfassung 72

Einleitung.

Vor einiger Zeit haben E. Beckmann und seine Mitarbeiter eine Methode ausgearbeitet, die Flüchtigkeit gelöster Stoffe beim Siedepunkte der Lösungen genauer zu bestimmen, als dies seinerzeit von E. Beckmann und A. Stock hatte geschehen können. Die Wichtigkeit der Bestimmungen des Flüchtigkeitskoeffizienten für ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen flüchtiger Stoffe machte es wünschenswert, die genannte Bestimmungsmethode einer weiteren Prüfung zu unterziehen. Ich habe daher auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Professor Dr. E. Beckmann eine solche an Jodlösungen vorgenommen, nachdem ich die von E. Beckmann und W. Gabel wieder aufgenommenen Molekulargewichtsbestimmungen des Jods ergänzt hatte. Die Untersuchung machte die genaue Feststellung des gesättigten Dampfdrucks des festen Jods für verschiedene Temperaturen notwendig. Im Laufe der Bearbeitung dieses Stoffes wurde ein verschiedenartiges Verhalten der verschieden gefärbten Jodlösungen bemerkt. Die Aufgabe, die Ursachen hierfür festzustellen, bildet einen weiteren Teil der hier mitgeteilten Untersuchungen.

I. Die Molekulargröße des Jods.

Nachdem E. Beckmann und W. Gabel[1]) die Molekulargröße des Jods in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Methylal und Essigsäureäthylester unter Berücksichtigung der von E. Beckmann und O. Liesche[2]) ausgearbeiteten α-Bestimmungsmethode (vergl. die von E. Beckmann und A. Stock[3]) gegebene Definition dieser Größe) untersucht hatten, war es meine Aufgabe, zur Ergänzung dieser Versuchsreihe noch Bestimmungen in Schwefelkohlenstoff und Äther auszuführen.

A. Jod in Schwefelkohlenstoff.

I. Bestimmung von α.

Die Bestimmung des Flüchtigkeitskoeffizienten α geschah genau nach der von E. Beckmann und O. Liesche[2]) angegebenen Methode. Der zu diesen Versuchen verwendete Schwefelkohlenstoff „Kahlbaum" wurde einer nochmaligen Reinigung nach E. Obach[4]) unterworfen; auf andere in der Literatur sich findende Reinigungsmethoden speziell für die Bestimmung seiner Konstanten wird an einer späteren Stelle zurückzukommen sein. Das Jod wurde durch mehrmaliges Umsublimieren des käuflichen reinen Jods erhalten. Es war vorauszusehen, daß für die genaue Bestimmung der Molekulargröße die Berücksichtigung der Flüchtigkeit bei diesen niedrig siedenden Lösungsmitteln von untergeordneter Bedeutung sein würde.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **55**, 554 (1907).
[2]) Ebenda **55**, 501 (1907).
[3]) Ebenda **17**, 110 (1895).
[4]) Journ. f. prakt. Chem. **26**, 299 (1882).

Die ausgeführten Versuche ergaben folgendes Resultat:

Nr.	g Jod auf 100 g Lösungsmittel		α
	Dampf	sied. Lösung	
1	0,0354	1,953	0,0181
2	0,0533	2,946	0,0181
3	0,0682	3,928	0,0174

2. Bestimmung der molekularen Siedepunktserhöhung.

Die molekulare Siedepunktserhöhung wurde ebenfalls neu bestimmt und zwar mit Kampfer und Naphthalin, da Benzil in Schwefelkohlenstoff wenig löslich ist. Bei diesen und den folgenden Versuchen wurde Flammenheizung und Glassiedemantel als Wärmeschutz angewendet.

Mit Kampfer.

g Lösungsmittel	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Δ	K
26,4	0,1874	0,710	0,114	24,4
	0,4424	1,676	0,270	24,5
	0,6406	2,427	0,376	23,6
	0,9350	3,542	0,540	23,2
				Mittel: 23,9

Mit Naphthalin.

g Lösungsmittel	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Δ	K
22,9	0,3422	1,494	0,286	24,5
	0,6370	2,782	0,528	24,3
	0,9496	4,147	0,782	24,1
	1,2800	5,590	1,052	24,1
				Mittel: 24,3

Als Durchschnittsmittelwert beider Bestimmungen wurde 24,1 angenommen.

3. Molekulargewichtsbestimmung von Jod.

$J_2 = 253{,}7$; $K = 24{,}1$; $a = 0{,}018$; $1 - a = 0{,}982$.

g Lösungsm.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsm.	Δ	Mol.-Gew. beob.	Mol.-Gew. korr.
28,4	0,269	0,947	0,086	265,4	260,7
	0,568	2,000	0,178	270,8	265,9
	0,972	3,423	0,304	271,3	266,4
31,6	0,277	0,877	0,080	264,1	259,3
	0,516	1,633	0,148	265,9	261,1
	1,085	3,434	0,308	268,6	263,8
			Mittel:	267,7	262,9

B. Jod in Äthyläther.

Der zu diesen Versuchen verwendete käufliche Äther wurde zwecks Reinigung zunächst mehrmals mit destilliertem Wasser, alsdann einigemale mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung und hierauf wieder mit destilliertem Wasser, zuletzt einmal mit einigen ccm metallischem Quecksilber kräftig durchgeschüttelt; alsdann mit Chlorcalcium getrocknet, über Natriumdraht längere Zeit stehen gelassen, fraktioniert, wieder über Natriumdraht stehen gelassen, nochmals über Natrium refraktioniert und über Natrium aufbewahrt.

1. Bestimmung von a.

Nr.	g Jod auf 100 g Lösungsmittel		a
	Dampf	sied. Lösung	
1	0,0216	2,704	0,0080
2	0,0290	4,224	0,0069

In diesem Falle ist a also ein außerordentlich kleiner Wert.

2. Bestimmung der molekularen Siedepunktserhöhung.

Auch diese Konstante wurde mit Kampfer und Naphthalin neu bestimmt.

Mit Kampfer.

g Lösungsmittel	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Δ	K
16,0	0,2606	1,629	0,224	20,9
	0,4860	3,038	0,432	21,6
	0,7946	4,966	0,704	21,5
			Mittel:	21,3

Mit Naphthalin.

g Lösungsmittel	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Δ	K
19,8	0,2332	1,178	0,192	20,9
	0,5040	2,545	0,426	21,4
	0,8436	4,261	0,714	21,5
			Mittel:	21,3

Das Ergebnis beider Bestimmungen ist demnach: 21,3.

3. Molekulargewichtsbestimmung des Jods.

$J_2 = 253{,}7$; $K = 21{,}3$; $\alpha = 0{,}007$; $1 - \alpha = 0{,}993$.

g Lösungsm.	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsm.	Δ	Mol.-Gew. beob.	Mol.-Gew. korr.
19,5	0,573	2,938	0,248	252,4	250,6
	1,049	5,380	0,458	250,2	248,4
	1,345	6,897	0,588	249,9	248,1
20,8	0,409	1,966	0,164	255,4	253,6
	0,770	3,702	0,316	249,5	247,8
	1,166	5,606	0,482	247,6	246,0
			Mittel:	250,8	249,1

Zusammenfassung.

Nach diesen Versuchen ergibt sich also in voller Übereinstimmung mit den Ergebnissen der früheren Unter-

suchungen von E. Beckmann und A. Stock, O. Liesche, W. Gabel usw. die Molekulargröße des Jods auch in Schwefelkohlenstoff und Äther dem nicht polymerisierten Molekül J_2 entsprechend. Die Resultate sind nochmals zusammengestellt folgende:

Lösungsmittel	Farbe der Lösung	α	K	Mol.-Gew. beob.	Mol.-Gew. korr.
Schwefelkohlenstoff	violett	0,018	24,1	267,7	262,9
Äther	braun	0,007	21,3	250,8	249,1

II. Dampfdruckbestimmungen des festen Jods.

Einleitung.

Nachdem nach der von E. Beckmann und O. Liesche vorgeschlagenen Methode zur α-Bestimmung von W. Gabel und mir eine Reihe Versuche in verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt worden waren, schien es wünschenswert, sie einer Prüfung hinsichtlich ihrer Genauigkeit zu unterwerfen und zwar auf Grund folgender Erwägungen: Es steht fest, daß der Partialdruck des Jods über seiner gesättigten Lösung in irgend einem Lösungsmittel beim Siedepunkt derselben gleich sein muß dem Dampfdruck des festen Jods bei dieser Temperatur. Es wurde daher der nach der α-Bestimmungsmethode berechnete Partialdruck des Jods mit dem Dampfdruck des festen Jods verglichen und beobachtet, ob die erwartete Übereinstimmung sich auch tatsächlich einstellt. Diese Übereinstimmung kann, wenn der Dampfdruck des festen Jods mit genügender Genauigkeit ermittelt worden ist, eine Kontrolle für die Richtigkeit der α-Bestimmungsmethode bilden.

Dampfdruck des festen Jods.

Mit dem Dampfdruck des festen Jods haben sich nach verschiedenen Methoden mehrere Forscher beschäftigt; die erste Veröffentlichung rührt wohl von V. von Richter[1]) her, der ohne nähere Angaben der Methode den Dampfdruck für die Temperaturen von 85^0—110^0 berechnet hat; die hier in Betracht kommenden Werte sind:

$$85^0 \sim 20 \text{ mm}, \quad 90^0 \sim 30 \text{ mm}.$$

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **19,** 1060 (1886).

Aus demselben Jahre stammt eine größere Arbeit von W. Ramsay und S. Young[1]); diese beiden Forscher bestimmten die Dampfdrucke verschiedener Körper u. a. von Jod nach einer von ihnen an anderer Stelle[2]) angegebenen statischen Methode, indem sie die Temperatur beobachteten, die der Körper beim Verdampfen in ein Vakuum von bestimmter Größe annahm. Dazu brachten sie das zu untersuchende Jod in nicht näher beschriebener Weise mittels Asbest direkt an die Thermometerkugel, ließen im Vakuum verdampfen und lasen dann bei der bestimmten Temperatur den Druck manometrisch ab. Damit das Quecksilber des Manometers nicht vom Jod angegriffen wurde, schalteten sie zwischen Apparat und Manometer eine Röhre mit Natriumamalgam ein. Ihre für diese Untersuchungen in Betracht kommenden Werte sind:

$58{,}1^0 \sim 4{,}9$ mm	$75{,}2^0 \sim 11{,}5$ mm
$64{,}5^0 \sim 6{,}05$ „	$80{,}4^0 \sim 15{,}15$ „
$66{,}3^0 \sim 6{,}25$ „	$86{,}0^0 \sim 21{,}25$ „ .

Auf eine sehr einfache Weise hat H. Arctowski[3]) die Geschwindigkeit gemessen, mit der Jod in einem darüber hinweggeleiteten Luftstrom bei verschiedenen Temperaturen verdampft und hat dann mit Hilfe der so erhaltenen Werte für diese Temperaturen den Dampfdruck des festen Jods unter Zugrundelegung der Ramsay-Youngschen Kurve „graphisch extrapoliert." Die von ihm angegebenen Werte sind:

$13{,}0^0 \sim 0{,}10$ mm	$56{,}0^0 \sim 3{,}7$ mm
$41{,}0^0 \sim 1{,}4$ „	$72{,}0^0 \sim 8{,}6$ „ .

In neuerer Zeit haben nach einer dynamischen Methode E. Wiedemann und G. Niederschulte[4]) den Dampfdruck des festen Jods bestimmt. Sie saugten durch ein mit Jod

---

[1]) J. chem. Soc. London **49**, 458 (1886).
[2]) Ebenda **47**, 42 (1885).
[3]) Z. f. anorg. Chem. **12**, 427 (1896).
[4]) Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges. **7**, 159 (1905).

gefülltes Rohr, das sich in einem Thermostaten von bestimmter Temperatur befand, in langsamem Strome ein gemessenes Quantum Luft hindurch und bestimmten alsdann den Gewichtsverlust des Rohres. Ihre für die nachstehende Arbeit in Betracht kommenden Werte sind folgende:

$10^0 \sim 0{,}06$ mm	$50^0 \sim 2{,}35$ mm
$20^0 \sim 0{,}25$ „	$70^0 \sim 8{,}35$ „
$30^0 \sim 0{,}60$ „	$90^0 \sim 27{,}0$ „ .

Während des Fertigstellens der vorliegenden Arbeit veröffentlichten G. P. Baxter, C. H. Hickey und W. C. Holmes[1]) ihre Untersuchungen über den Dampfdruck des festen Jods bei Temperaturen von 0^0—55^0. Die Verfasser bedienten sich fast derselben Versuchsanordnung, die ich angewendet habe; sie saugten ein gemessenes Volumen trockener Luft über Jod hinweg und ließen das verdampfende Jod durch Natriumsulfitlösung absorbieren; es wurde dann als Silberjodid ausgefällt und gewogen. Den Dampfdruck berechneten sie nach der Formel

$$p = \frac{V_J}{V_J + V_L} \cdot B;$$

worin B der Barometerdruck, V_L das gemessene Luftvolumen und V_J das Volumen des Joddampfes bedeutet. Ein Mol Jod nimmt als Dampf von 0^0 und 760 mm Druck einen Raum von 22,40 Liter ein und berechneten sie hiermit aus der gewogenen Menge Jod das Volumen V_J. Ihre Resultate sind:

$0^0 \sim 0{,}030$ mm	$40^0 \sim 1{,}025$ mm
$15^0 \sim 0{,}131$ „	$45^0 \sim 1{,}498$ „
$25^0 \sim 0{,}305$ „	$50^0 \sim 2{,}154$ „
$30^0 \sim 0{,}469$ „	$55^0 \sim 3{,}084$ „ .
$35^0 \sim 0{,}699$ „	

Endlich hat Robert Näumann[2]) im Nernstschen Laboratorium über den Dampfdruck des festen Jods bei Temperaturen

[1]) J. Am. Chem. Soc. **29**, 127 (1907).

[2]) Inaug.-Diss., Berlin 1907.

von -40^0 bis $+19^0$ gearbeitet. Er wendete die auch von mir benutzte Strömungsmethode an und zeigt, daß diese selbst bei tiefen Temperaturen und dementsprechenden geringen Dampfdrucken noch sehr genaue Resultate liefert; hierzu ist natürlich eine genaue Bestimmung der übersublimierten sehr kleinen Jodmengen erforderlich.

Die hier angeführten Resultate sämtlicher Forscher sind zwecks Vergleichs mit den von mir gefundenen in einer Kurventafel an späterer Stelle[1]) zusammengestellt.

Trotz des vorhandenen Materials war es immerhin von Interesse, den Dampfdruck des festen Jods bei den zum Vergleich zu brauchenden Temperaturen erneut zu bestimmen; denn wenn man von den Berechnungen v. Richters und Arctowskis, die den Anspruch auf größere Genauigkeit, wie sie zu dem von mir gewünschten Zweck erforderlich war, nicht erheben können, absieht, kommen nur die Werte von Ramsay und Young, sowie die von Wiedemann usw. für einen Vergleich in Betracht. Erstere gehen nur bis 58^0 herunter und sind wahrscheinlich in ihren letzten Angaben etwas ungenau; was nun letztere anbelangt, so sind von mir zunächst allerdings ohne von dieser Abhandlung Kenntnis gehabt zu haben, in einer der Wiedemannschen völlig analogen Weise Versuche angestellt worden, über die zunächst kurz berichtet werden soll. Auf die Werte von Baxter usw. wird an späterer Stelle zurückzukommen sein.

Die Bestimmung des Dampfdruckes des festen Jods geschah auf folgende Weise: Die Dampfspannung eines festen Körpers kann durch die Menge gemessen werden, die von ihm in einer gewissen Zeit bei einer gemessenen Temperatur in einem darüber hingeleiteten Luftstrom absublimiert, falls dafür gesorgt wird, daß der Luftstrom so langsam erfolgt, daß immer Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen vorhanden ist. Leitet man unter diesen Bedingungen also Luft über Jod, so stellt sich der Barometer-

[1]) pag. 31.

druck als die Summe der beiden Partialdrucke des Gemisches Joddampf und Luft dar; also:

$$B = p + P,$$

worin p den Partialdruck des Jods und P den der Luft bedeutet. Unter der berechtigten Annahme der Gültigkeit der Gasgesetze, einschließlich dessen von Dalton, für beide Partialdrucke, also:

$$pV = nRT;\ PV = NRT,$$

erhält man für das Verhältnis der beiden Drucke

$$\frac{p}{P} = \frac{n}{N};$$

worin n die Anzahl Jodmoleküle und N die Anzahl Luftmoleküle darstellen. Es ist also der Dampfdruck des Jods p durch Substitution der beiden Gleichungen

$$B = P + p;\ \frac{p}{P} = \frac{n}{N}:$$

$$p = \frac{Bn}{N + n}$$

d. h. der Dampfdruck des Jods ist proportional dem Barometerdruck multipliziert mit der Anzahl der Moleküle des übersublimierten Jods, dividiert durch die Gesamtmoleküle Luft + Jod.

Experimenteller Teil.

Zur Bestimmung des Dampfdruckes nach dieser Methode wurde zuerst analog der bereits erwähnten Versuchsanordnung von Wiedemann usw. verfahren. Durch ein in einem Thermostaten von gemessener Temperatur befindliches, mit Jod und Bimsstein gefülltes 3faches U-Rohr wurde in langsamem Strome mittels Auslaufen von Wasser aus einer großen, als Aspirator dienenden Flasche getrocknete Luft hindurchgesaugt. Die Berechnung der für die Formel

nötigen Anzahl Luftmoleküle N leitet sich, wie erwähnt, ebenfalls aus dem Gasgesetz her nach der Gleichung

$$N = \frac{PV}{RT}.$$

Für den Dampfdruck P der Luft mußte natürlich vom Barometerstand der der Temperatur t der Luft entsprechende Dampfdruck des Wassers π abgezogen werden. V in ccm ist das beim Barometerstand B in mm Hg und der Temperatur t gewogene Wasservolumen; T ist die absolute Temperatur $273 + t$ und die Größe R wurde nach Nernst[1]) zu 62396 ccm × mm Hg berechnet. Es ergibt sich demnach für N folgende Formel:

$$N = \frac{(B - \pi_t).V_{Bt}}{62396\,(273+t)}.$$

Das durchgesaugte Luftvolumen wurde durch Wägen des aus dem Aspirator ausgeflossenen Wassers bestimmt, Barometerstand und Lufttemperatur im Aspirator während des Versuchs mehrfach abgelesen und zur Berechnung das Mittel der Bestimmungen verwendet. Die durch Wägen des U-Rohres vor und nach dem Versuch ermittelte Gewichtsdifferenz ergab die Menge des mit dem Luftstrom wegsublimierten Jods. Die hiermit erzielten Resultate waren jedoch bei unter denselben Bedingungen ausgeführten Versuchen bei einer mittleren Temperatur (62,3 °) keine präzisen, was durch die nachstehenden Werte einiger Versuche gezeigt werden soll.

Nr.	Barometerstand mm	Ausgefl. Wasser = Luftvolumen ccm	Anzahl Luftmoleküle N	Absublimiertes Jod g	Versuchsdauer Stdn.	Dampfdruck mm
1	751,5	1320	0,054167	0,0946	2	5,132
2	743,1	5351	0,21603	0,3490	8	4,697
3	751,7	5271	0,21628	0,3312	8	4,505
4	745,6	4832	0,19687	0,3324	8	4,924
5	743,3	5224	0,20717	0,3654	8	5,126

[1]) Z. f. Elektrochem. **12,** 1 (1906).

In der Hauptsache erwies sich die Bestimmung des übersublimierten Jods durch Differenzwägung als sehr ungenau, die drei das Jod enthaltenden U-Röhren wogen zusammen 209 g und ist natürlich eine Gewichtsdifferenz von 0,3 oder gar 0,09 g relativ gering. Es lassen sich die Abweichungen der Wiedemannschen Werte vielleicht mit auf diese analoge ungenaue Versuchsanordnung zurückführen; während trotz immerhin prinzipieller Unterschiede in der Methode die Werte von Baxter u. a. mit den von mir gefundenen vollständig übereinstimmen.

Es wurden deshalb Versuche unternommen, das Jod quantitativ aufzufangen und zu wägen. Zu diesem Zwecke mußte es in eine möglichst direkt wägbare Verbindung übergeführt werden; es in Flüssigkeiten zu absorbieren, hielt ich wegen entstehender Druckdifferenzen nicht für angängig; es sei jedoch erwähnt, daß Baxter u. a. mit dieser Versuchsanordnung gute Resultate erzielten.

Versuche, das Jod an Zinkstaub, der zwecks feiner Verteilung auf Glassplitter aufgetragen war, zu binden, gelangen nicht; sicher infolge Abwesenheit von Wasser. Nun wurde Natronkalk als Absorptionsmittel angewendet; die hiermit angestellten Versuche ergaben zwar für die quantitative Aufnahme des trockenen Jods gute Erfolge, eine direkte Wägung war jedoch auch hier nicht möglich, da bei der Reaktion Wasser frei wird, welches bei höheren Temperaturen von Natronkalk nicht mehr zurückgehalten wird. So mußte denn das Jod aus dem Natronkalk wieder frei gemacht und in irgend einer Weise bestimmt werden. Durch mehrere Versuche wurde festgestellt, daß das von Natronkalk absorbierte Jod mit Salzsäure quantitativ wieder abgeschieden und alsdann mit Natriumthiosulfatlösung leicht titriert werden kann: jedoch muß bei der Zersetzung ein Überschuß an Säure vermieden oder ev. abgestumpft werden, weil ja bekanntlich das Natriumthiosulfat bei Gegenwart der freien Säure unbeständig ist. Das sehr warm werdende Reaktionsgemisch mußte, um den Dampfdruck des frei-

werdenden Jods herabzusetzen, entsprechend gekühlt werden; außerdem wurden zu demselben Zweck einige ccm reinen Benzols zugesetzt. Die genaue Beschreibung der Bestimmungsmethode erfolgt an späterer Stelle. Um meiner Methode noch weiter anhaftende Fehlerquellen zu eliminieren, versuchte ich es, die Luft hindurchzudrücken, denn einmal treten bei der Saugmethode im Apparate nicht präzis meßbare Druckdifferenzen auf und zweitens ist die Bestimmung des Luftvolumens durch die ausfließende Wassermenge nach dem Versuch auch ungenau wegen während des Versuchs vorkommender Barometer- und Temperaturschwankungen. Baxter, Hickey und Holmes haben zwar mit dieser Methode unter Berücksichtigung einer Anzahl Korrekturen genaue Werte erhalten,[1]) es erschien mir aber einfacher und präziser, das Luftvolumen hindurchzudrücken und vor dem Versuch zu bestimmen, sodaß es dann von Barometerdruck und Temperatur unabhängig wurde. Die Versuchsanordnung ist in Figur 1 dargestellt.

In die hierfür konstruierte Bürette *b*, die bei 1 und 2 mit Dreiweghähnen versehen ist, wurde Luft langsam eingesaugt, die zwei Waschflaschen passiert hatte. In der ersten wurde sie durch Kalilauge von der Kohlensäure möglichst vollständig befreit, in der zweiten sättigte sie sich mit Wasserdampf. Zur Volumenmessung dienten zwei in dem engen Teile oben und unten angebrachte Marken. Durch mehrmalige Aichung mittels Auswiegen des Wasserinhalts zwischen den beiden Marken war dieser zu 2130 ccm bei 18° ermittelt worden. Da sich die Temperatur der Luft nur innerhalb 17—20° bewegte, konnte die durch die kubische Ausdehnung des Glaskörpers bedingte Volumänderung vernachlässigt werden. Um die Temperatur der Luft genau messen zu können, stand die Bürette in einem Wasserbade; nach dem Einsaugen der Luft wurde ca. $^1/_2$ Stunde gewartet, damit

[1]) Ihre Versuchsanordnung war mir, wie schon erwähnt, nicht bekannt, da die Veröffentlichung erst nach Fertigstellung dieser Arbeit erfolgte.

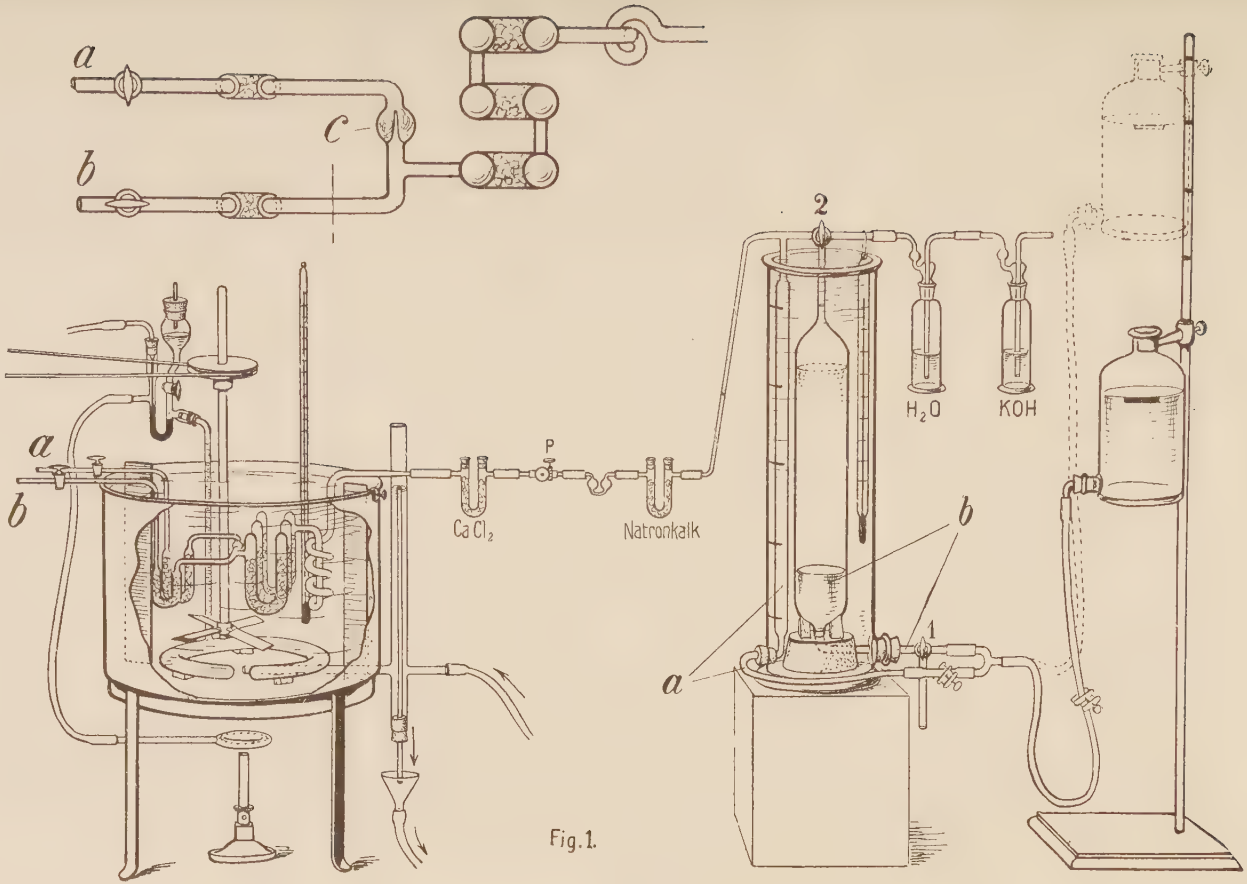

Fig. 1.

die Temperatur sich ausglich und alsdann die Wassertemperatur mit einem in $^1/_{10}{}^0$ geteilten Thermometer abgelesen; ein Einstellen des Wassers auf die untere Marke und Verbinden der Bürette mit der Atmosphäre stellte Barometerdruck her, und die für die Berechnung der Luftmoleküle N nach der früher erwähnten Formel nötigen Daten waren bestimmt. Zum Versuch wurde die Luft unter stets gleichbleibendem Wasserdruck, was durch Halten von gleichem Niveau in dem Druckgefäß und durch Heben desselben dem Steigen des Wassers in der Bürette entsprechend erreicht wurde, durch den Apparat hindurchgepreßt. Sie passierte zunächst ein Trockenrohr mit Natronkalk, um Wasser und die letzten Spuren Kohlensäure zu entfernen, dann ein kleines mit einigen ccm Kalilauge gefülltes Doppelkugelrohr und einen Präzisionshahn P. Mit Hilfe dieses Hahnes konnte die Durchströmungsgeschwindigkeit der Luft unter Beobachtung der Schnelligkeit der Gasblasenfolge in dem Kugelrohr in einer gewissen Zeit auf das genaueste reguliert und so die Bedingungen zwischen den einzelnen Versuchen möglichst gleich gemacht werden. Durch mehrere Vorversuche war die Durchströmungsgeschwindigkeit ermittelt worden, von der ab bei weiterer Verlangsamung die Dampfdruckwerte keine Zunahme mehr zeigten, sie betrug ca. 1—1,5 Blasen pro Sekunde, was einer ganzen Versuchsdauer von $4^1/_2$—5 Stunden entsprach. Ein bei den Vorversuchen nach dem Hahn eingeschaltetes genaues Manometer zeigte, daß der Überdruck des strömenden Gases nach der Abdrosselung durch den Präzisionshahn zu vernachlässigen war, im Apparat also Atmosphärendruck herrschte. Hinter dem Hahn war ein Trockenrohr mit geschmolzenem porösem Chlorcalcium angebracht, um den Wasserdampf zurückzuhalten, die Luft also vollständig zu trocknen. Die Röhren wurden unter sich durch Duritschlauch verbunden, außerdem war der Schlauch noch durch Drahtligatoren befestigt. Das durch die bisherige Versuchsanordnung bedingte Auseinandernehmen der im Thermostat

befindlichen Apparatenteile erforderte deren Verbindung durch Schliffe, die etwas mit Hahnenfett gedichtet und durch Drahtfedern zusammengehalten wurden; diese Dichtung erwies sich jedoch bei höheren Temperaturen nicht ganz widerstandsfähig gegen das Eindringen von Feuchtigkeit und es wurde sehr viel Zeit darauf verwendet, durch gutes Einschleifen, große Länge der Schliffe (bis 5 cm), Verwendung eines besonderen Hahnenfettes und zuletzt durch Überschieben einer dicht schließenden Gummihülse über den Schliff hierin Abhilfe zu schaffen, jedoch mit geringem Erfolg.

Da nun durch die zuletzt angewandte Jodbestimmungsmethode ein Auseinandernehmen des Apparates während des Versuchs entbehrlich geworden war, wurden alle im Thermostat befindlichen Teile zusammengeschmolzen. Die in diesen Apparatenteil eintretende Luft wurde in einer Glasschlange vorgewärmt, und passierte dann das Jod und Bimsstein enthaltende dreifache U-Rohr. Baxter, Hickey und Holmes verwendeten zu ihren Versuchen Jod, das sie nach einer umständlichen Methode, die von Baxter[1]) speziell für Jod zu Atomgewichtsbestimmungen angegeben war, reinigten; zu meinen Versuchen verwendete ich zweimal resublimiertes Jod „Kahlbaum"; ich glaube, daß man die umständliche Reinigungsmethode entbehren kann, wenn man, wie hier geschehen, einige nicht in Rechnung zu ziehende Vorversuche anstellt, wodurch sich das Jod durch Wegsublimieren von flüchtigeren Verunreinigungen von selbst reinigt. Nach dem dreifachen U-Rohr passierte das Dampfgemisch das mit ca. 5 g Natronkalkkörnern von etwa Stecknadelkopfgröße gefüllte und ebenfalls vollständig in den Thermostaten eingesenkte Absorptions-U-Rohr; die Luft trat dann ins Freie. Der Thermostat von ca. 15 l Inhalt enthielt einen Überlauf zum Halten von konstantem Niveau und einen Thermoregulator, der mit Toluol gefüllt

[1]) J. Am. Chem. Soc. **26,** 1579 (1904).

war; zum Absperren der Gaszufuhr diente Quecksilber. Ein von einem kleinen Heißluftmotor angetriebener Rührer sorgte für genügende Durchmischung des Wassers und Ausgleich der Temperatur. Es kann für derartige Versuche die Verwendung eines Heißluftmotors zum Antrieb sehr empfohlen werden, da sich diese Motore durch lautlosen Gang, sparsamen Gasverbrauch und einen ziemlich großen Nutzeffekt auszeichnen. Um die durch das schnelle Rühren im Thermostat entstandene starke Wellenbewegung des Wassers zu kompensieren waren zwei diametral gegenüberstehende Glasplatten von ca. 6 cm Breite als Wellenbrecher[1]) angebracht, die ihren Zweck so vorzüglich erfüllten, daß auf der Oberfläche des Wassers kaum eine Wirbelbewegung zu bemerken war und z. B. die frei schwebend aufgehängten Thermometer vollständig ruhig hingen. Die Temperatur des Wärmebades wurde in der Mitte desselben ungefähr in Höhe des unteren Teiles der U-Röhren mit einem in $^1/_{10}{}^0$ geteilten von der physikalischen Reichsanstalt geprüften Thermometer gemessen; kleine Sckwankungen außerdem noch durch ein in derselben Höhe angebrachtes, für die jeweiligen Temperaturen besonders eingestelltes in $^1/_{100}{}^0$ geteiltes Beckmann-Thermometer. Selbst bei höheren Temperaturen betrugen deren maximale Schwankungen im Thermostat während der Dauer eines Versuches kaum $\pm 0{,}05^0$. Der Barometerstand wurde vor und nach, wenn nötig auch während des Versuchs abgelesen und zur Berechnung das auf 0^0 reduzierte Mittel der Ablesungen verwendet.

Um zu Anfang eines jeden Versuchs hinter der mit Jod gefüllten Röhre mit Joddampf gesättigte Luft zu haben, wurde ein nicht gemessenes Quantum Luft, welches in der Bürette *a* abgesperrt war, durch den Apparat gedrückt. Damit nun das hierbei mitverflüchtigte Jod nicht in die für den Versuch bestimmte Absorptionsröhre *b* gelangte, war

[1]) Diese Anordnung war von Prof. R. Luther empfohlen worden.

hinter dem Jodrohr eine gabelförmige Verzweigung mit einer zweiten U-Röhre *a* angebracht, die ebenfalls Natronkalk enthielt. Beide Luftwege *a* und *b* waren hinter dem Thermostaten durch 2 Glashähne *a* und *b* verschließbar. Zu Beginn eines Versuches wurde also das Luftquantum *a* bei geschlossenem Hahn *b* hindurch gedrückt; das mitverflüchtigte Jod wurde in der Röhre *a* absorbiert. Dadurch konnte man annehmen, daß sich hinter den Jodröhren tatsächlich das Gleichgewicht zwischen Luft und Joddampf eingestellt hatte. Dann begann der eigentliche zu messende Versuch; die Bürette *a* wurde ausgeschaltet, Hahn *a* geschlossen und nun bei geöffnetem Hahn *b* das in der Bürette *b* gemessene Luftvolumen darüber geleitet. Das verflüchtigte Jod wurde jetzt im U-Rohr *b* absorbiert. Nachdem das Wasser in der Bürette *b* bis zur oberen Marke gestiegen war, wurde der Wasserdruck abgestellt und nun ca. 5 Minuten gewartet, bis sich der noch vor dem Präzisionshahn befindliche Überdruck ausgeglichen hatte; es konnte nun bestimmt angenommen werden, daß der vollständige Inhalt der Bürette den Apparat passiert hatte. Nunmehr wurde der Versuch unterbrochen, der Apparat aus dem Thermostat herausgehoben, das U-Rohr *b* an der mit ⟊ bezeichneten Stelle abgeschnitten und zum neuen Versuch ein neues angeblasen. Um bei diesem Anblasen ein Eindringen von Natronkalkstäubchen in die Jodröhren zu vermeiden, war in der Verzweigung ein Glaswollefilter mit einer Düse *C* eingeschaltet. Der im U-Rohr *b* enthaltene Natronkalk wurde quantitativ in einen größeren Erlenmeyerkolben mit Glasschliffstopfen gebracht, einige ccm reines Benzol zugefügt, unter Kühlung mit Salzsäure vollständig zerlegt und das ausgeschiedene Jod alsdann mit $^1/_{10}$ normal Natriumthiosulfatlösung titriert. Die Zahlen der nach dieser Methode ausgeführten Versuche sind in der Tabelle auf S. 28 zusammengestellt. Das durchgedrückte Luftvolumen betrug in allen Fällen 2130 ccm.

Nr	Temperatur des Bades	Barometerstand mm	Übersublimiertes Jod g	Anzahl Luftmoleküle N	Versuchsdauer Stdn.	Dampfdruck mm Hg
1	35,4	763,0	0,0190	0,088136	$4^1/_2$	0,647
2	35,4	762,9	0,0189	0,087982	7	0,645
3	35,3	761,5	0,0189	0,087236	$6^1/_4$	0,649
	35,4				Mittel:	0,65
4	36,5	758,8	0,0217	0,086298	$4^1/_2$	0,749
5	37,2	753,6	0,0245	0,085940	$4^1/_2$	0,845
6	37,3	748,6	0,0248	0,085688	$4^1/_2$	0,852
	37,3				Mittel:	0,85
7	47,9	751,2	0,0542	0,085990	$5^3/_4$	1,860
8	47,9	747,4	0,0540	0,086078	6	1,841
9	47,9	754,9	0,0545	0,086838	$4^1/_2$	1,861
	47,9				Mittel:	1,85
10	48,2	749,7	0,0573	0,085918	5	1,963
11	49,5	751,5	0,0605	0,086762	$4^1/_2$	2,057
12	49,7	750,9	0,0621	0,086528	$4^1/_2$	2,116
	49,6				Mittel:	2,09

13	55,3	750,3	0,0873	0,085722	5	2,996
14	55,35	743,9	0,0868	0,084972	$4^1/_2$	2,980
	55,3				Mittel:	2,99
15	62,25	746,5	0,1415	0,085606	$4^1/_2$	4,827
16	62,3	766,0	0,1409	0,087930	5	4,802
17	62,35	760,2	0,1422	0,087704	$4^1/_2$	4,822
	62,3				Mittel:	4,82
18	70,0	753,9	0,2222	0,085894	$5^1/_2$	7,602
19	70,2	747,3	0,2266	0,085862	$5^3/_4$	7,685
20	70,2	753,0	0,2244	0,086284	$5^1/_2$	7,632
	70,1				Mittel:	7,64
21	73,7	744,5	0,2893	0,085206	$4^1/_2$	9,821
22	73,7	751,7	0,2898	0,086338	$4^1/_2$	9,804
	73,7				Mittel:	9,81
23	77,1	756,3	0,3593	0,086454	$4^1/_2$	12,18
24	81,6	753,4	0,4616	0,086166	$4^1/_2$	15,56
25	81,7	754,4	0,4645	0,086406	$4^3/_4$	15,64
	81,7				Mittel:	15,60
26	86,4	753,9	0,6116	0,086266	$4^1/_2$	20,47

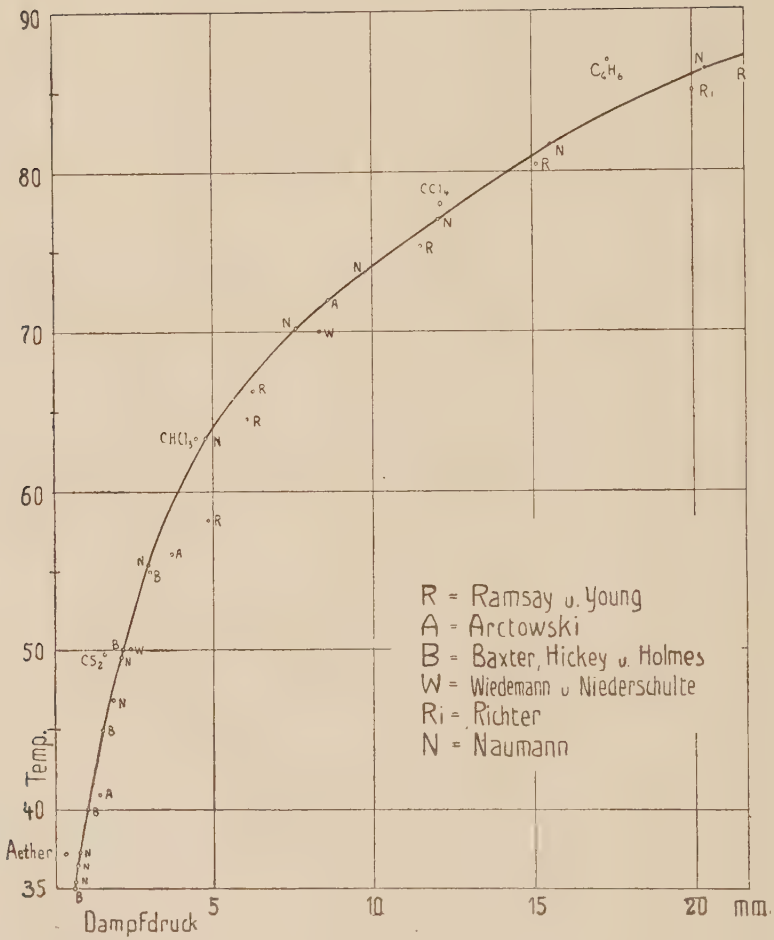

Fig. 2.

Die den einzelnen mittleren Temperaturen entsprechenden Werte des Dampfdrucks seien nachfolgend nochmals übersichtlich zusammengestellt:

$35{,}4^0 \sim 0{,}65$ mm
$37{,}3^0 \sim 0{,}85$ „
$47{,}9^0 \sim 1{,}85$ „
$49{,}6^0 \sim 2{,}09$ „ .

55,3° ∼ 2,99 mm
62,3° ∼ 4,82 „
70,1° ∼ 7,64 „
73,7° ∼ 9,81 „
77,1° ∼ 12,18 „
81,7° ∼ 15,60 „
86,4° ∼ 20,47 „ .

Zum Vergleich dieser Werte mit den bereits veröffentlichten der anderen Forscher sind sämtliche Werte in vorstehende Kurventafel (Fig. 2) eingetragen worden und es zeigt sich hierbei die genaueste Übereinstimmung der von Baxter erhaltenen Werte mit den meinigen.

III. Dampfdruck des Jods über siedend gesättigten Lösungen.

Diese Dampfdrucke kann man auch, wie schon mehrfach erwähnt, mit Hilfe der α-Bestimmungsmethode an gesättigtən Lösungen berechnen, wenn man die Tatsache zugrunde legt, daß die Summe der Partialdrucke gleich dem Barometerdruck ist. Da man nun die gewichtsprozentische Zusammensetzung des Dampfes mit Hilfe der α-Bestimmungen ermittelt, kann man hieraus einfach den Partialdampfdruck der einen Komponente, also des Jods, berechnen nach der früher erwähnten Formel:

$$p = \frac{Bn}{N+n},$$

wo B, p und n die ebenfalls früher erwähnte Bedeutung haben; N ist einfach die Anzahl Moleküle Lösungsmittel.

A. Maximale Löslichkeit von Jod in organischen Lösungsmitteln.

Zur Ausführung obiger Versuche war die Kenntnis der maximalen Löslichkeit von Jod in verschiedenen Lösungsmitteln beim Siedepunkt der betreffenden Lösung erforderlich: hierüber lagen jedoch keine direkten Literaturangaben vor. H. Arctowski[1]) hat die Löslichkeit des Jods in Schwefelkohlenstoff unter Berücksichtigung der Temperatur untersucht; er ging aber nicht bis zur Sättigung. Nach seiner letzten Angabe enthalten 100 g einer bei 42° gesättigen Jodschwefelkohlenstofflösung 26,754 g Jod oder in 100 g Schwefelkohlenstoff von 42° lösen sich maximal 36,53 g

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **6**, 392 (1894).

Jod. Die Menge des Jods ermittelte er auf einfache Weise durch Schütteln der betreffenden Lösung mit Quecksilber, Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs und Wägen des gebildeten Quecksilberjodürs. Ferner hat L. Bruner[1]) Untersuchungen angestellt über die Löslichkeit des Jods in Gemischen verschiedener Lösungsmittel bei niederer Temperatur.

Es interessierte natürlich am meisten das Verhalten des Jods in den schon in den Bereich früherer Untersuchungen einbezogenen organischen Lösungsmitteln Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylacetat und Benzol festzustellen.

Fig. 3.

Diese Bestimmungen wurden am zweckmäßigsten in einem Apparat zur ebullioskopischen Bestimmung des Molekulargewichts nach E. Beckmann[2]) ausgeführt. Derselbe wurde mit einer gewogenen Menge Lösungsmittel beschickt, alsdann ein in $^1/_{100}{}^0$ geteiltes Beckmann-Thermometer eingeführt und der Siedeversuch begonnen. In gewissen Pausen wurden dann Jodmengen hinzugesetzt unter Beobachtung des Thermometers. Wenn dasselbe nicht mehr stieg, war der Sättigungspunkt der Lösung erreicht, es wurde noch eine größere Portion überschüssiges Jod hinzugefügt und ca. $^1/_2$ Stunde lang lebhaft sieden gelassen. Die Bestimmung der Konzentration der über dem festen Jod stehenden gesättigten Lösung konnte am einfachsten durch geeignetes Herauspipettieren eines geringen Teils und Titrieren des darin enthaltenen Jods ausgeführt werden. Die von mir zu diesem Zwecke konstruierte Pipette hatte die in Fig. 3 gezeichnete Form; der Zeichnung ist zur Erläuterung nichts mehr hinzuzufügen. Die Bestimmung wurde nun in folgender Weise ausgeführt: Nachdem auf oben angegebene Weise der

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **26,** 145 (1898).

[2]) Ebenda, **40,** 137 (1902).

Sättigungspunkt mit Hilfe des Thermometers festgestellt worden war, wurde dieses mit der vorher genau tarierten Pipette vertauscht und letztere zunächst längere Zeit in den Dampfraum des Siedegefäßes gehängt, damit sie die gleiche Temperatur annehmen konnte; alsdann wurde sie in die siedende Lösung eingetaucht und zwar fast vollständig, sodaß nach dem Herausziehen durch das Niveaurohr wieder ein Teil Lösung ausfloß. Der Versuch wurde dann unterbrochen und die Pipette nach dem Abkühlen gewogen. In der unten umgebogenen Kapillare kristallisierte etwas Jod aus und schützte dadurch den Inhalt vor Verdunsten. Das Entleeren der Pipette und Herauslösen des auskristallisierten Jods mit 10% Jodkaliumlösung war allerdings eine ziemlich umständliche und manuelle Fertigkeit erfordernde Arbeit; nach einiger Übung gelang es jedoch sehr gut. Das Jod wurde nunmehr mit Natriumthiosulfatlösung titriert. Diese Pipette bewährte sich bei niedrig siedenden Lösungsmitteln wie Äther und Schwefelkohlenstoff usw. ganz gut; ihre Anwendung scheiterte jedoch beim Benzol. Wie später angegeben ist, löst sich Jod in Benzol zu etwa 120%, und es war nun nicht möglich, das Innere der Pipette derart vorzuwärmen, daß Auskristallisationen vermieden wurden, beim Einführen verstopfte sich die Kapillare und ließ keine weitere Lösung hineintreten. Ich gab nunmehr dem unteren Teil der Pipette obenstehende Form (Fig. 4); hierdurch wurde zwar ein Verstopfen verhindert, die Pipette hatte aber dieselben Unbequemlichkeiten und obendrein noch den Übelstand, daß jetzt in viel größerem Maße eine Verdunstung während des Erkaltens und Wägens zu befürchten war. Es wurde deshalb die in Fig. 5 abgebildete Ausführung konstruiert, die sich infolge der Vielseitigkeit ihrer Anwendung und ihrer einfachen Handhabung sehr bewährt hat. Zur Erläuterung der Figur 5 diene folgendes: Die Pipette bestand aus einer Glasröhre, die im unteren Teile ca. 5 cm lang war und ca. 1 cm Durchmesser

Fig. 4.

hatte; darin war ein Glasstab geführt, der unten die Pipette durch einen gut eingeriebenen Schliff abdichtete. An den Schliff war noch ein kurzes, $^1/_2$ cm langes Glasrohr angesetzt, in das etwas Glaswolle getan wurde, um das Eindringen von festem Jod zu verhindern. Die obere Glasröhre war so eng, daß der darin geführte Glasstab eine fast vollständige Dichtung bewirkte; ein stärkeres Verdunsten des Pipetteninhalts sonach kaum möglich war. Das quantitative Entleeren war natürlich sehr einfach und zweckentsprechend und bestand hierin ein großer Vorzug vor der früheren Form. Da der Pipettenkörper wegen des bequemen Durchgangs durch den Tubus im Deckelstopfen nicht zu dick und wegen der Flüssigkeitshöhe im Apparat nicht zu lang sein durfte, konnte er nicht mehr als ca. 3,5 ccm fassen; auch konnte natürlich nie das gleiche Volumen entnommen werden, wie bei der ersten Form. Die Pipette wurde in derselben Weise angewendet, wie bei der ersten beschrieben worden ist. Die einzelnen Ergebnisse der Versuche seien erst im nächsten Teile aufgeführt.

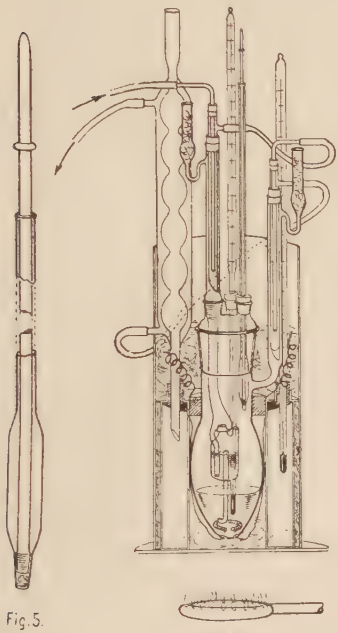

Fig. 5.

Fig 6.

B. Dampfdruckbestimmungen.

Nachdem nun die maximale Löslichkeit des Jods in den verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt worden war, konnte zur Ausführung der eigentlichen Dampfdruckbestimmungen nach der Beckmann-Lieschen α-Bestimmungsmethode geschritten werden. Da es natürlich erforderlich war, die

Löslichkeit des Jods und die Konzentration im Dampf unter gleichen Bedingungen, beim selben Barometerstand usw. auszuführen, mußte der von ihnen konstruierte Apparat für diesen Zweck etwas modifiziert werden; der neue Apparat ist in Figur 6[1]) abgebildet. Hierzu ist noch folgendes zu bemerken: Statt des durch den Schliffstopfen gehenden 2. Kühlers wurde seitlich an das Siedegefäß ein Kühler angeschmolzen; durch die damit im Schliffstopfen frei gewordene Öffnung wurde die Pipette, mit der die Bestimmung der Jodkonzentrationen der siedenden Flüssigkeit ausgeführt werden sollte, eingehangen. Im 2. Tubus steckte ein in $^1/_{10}$ Grad geteiltes, von der physikalischen Reichsanstalt geprüftes Thermometer, das zum genauen Ablesen der Siedetemperatur verwendet wurde und dessen Quecksilbergefäß in die Siedeflüssigkeit eintauchte. Die von E. Beckmann und O. Liesche angewendete Flammenheizung wurde auch zunächst für einige Versuche beibehalten, jedoch führte das durch den hohen Jodgehalt bedingte Auskristallisieren desselben nach dem Erkalten trotz vorsichtigen Anwärmens zu mehrmaligem Springen des Apparates. Um dies zu vermeiden, wurde zu elektrischer Heizung übergegangen; dieselbe war bereits von E. Beckmann[2]) bei ebullioskopischen Bestimmungen und bei Destillationen unter vermindertem Druck mit gutem Erfolg angewendet worden. Es wurde in den unteren Teil des Siedegefäßes ein kreisförmig gebogener Glasstab, um den ein Platindraht von 0,2 mm Durchmesser und 25 cm Länge spiralförmig gewickelt war, eingeschmolzen; nach Anschluß an die 110 Voltleitung konnte dann mit Hilfe eines Glühlampenwiderstandes die Stromstärke und damit die zugeführte Wärmemenge gut reguliert werden. Das Siedegefäß war mit einem kupfernen Wärmeschutzmantel umgeben, in dem das zu untersuchende Lösungsmittel als Heizflüssigkeit diente, um auch da dieselbe Temperatur zu haben; ferner wurde, um bei hochsiedenden

[1]) pag. 35.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **63**, 177 (1908).

Flüssigkeiten (Benzol) Wärmeverluste zu vermeiden, der aus dem Mantel herausragende Teil des Apparates noch mit Asbest umgeben und der ganze Apparat in einen hohen Blechmantel eingeschlossen. Die Bestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, daß das Siedegefäß mit einer gewogenen Menge Lösungsmittel (ca. 100 ccm) beschickt wurde, alsdann wurde hiernach eine nach den Ergebnissen der Vorversuche berechnete überschüssige Menge Jod zugefügt. Dann wurde der Apparat zusammengesetzt und langsam angewärmt. Nachdem die Flüssigkeit in lebhaftem Sieden war, wurden Temperatur und Barometerstand abgelesen, was während des Versuches einige Male wiederholt wurde. Die angegebenen Zahlen sind die Mittelwerte dieser Ablesungen. Etwa eine halbe Stunde vor Beendigung des Versuches wurde die tarierte Pipette in den Dampfraum gehangen und vorgewärmt. Alsdann wurde mit der Pipette ein Teil Lösung herausgenommen und der Versuch unterbrochen. Nach dem Erkalten wurden auch aus dem inneren Gefäß ca. 10 ccm herauspipettiert, in einem tarierten Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Glasstopfen gewogen und das Jod titrimetrisch bestimmt.

1. Jod in Äthyläther.

Der zu diesen Versuchen verwendete Äther wurde analog der früher erwähnten Weise gereinigt; das Jod doppelt umsublimiert. Durch die geschilderten Vorversuche war festgestellt worden, daß sich in Äther ca. 40 % Jod lösen, der Apparat wurde demnach mit 45 % Jod beschickt. Diese mit Flammenheizung ausgeführten Versuche ergaben folgende Resultate:

α-Bestimmungen.

Nr.	g Jod auf 100 g Lösungsmittel		Versuchsdauer Stdn.	α
	Lösung	Dampf		
1	40,84	0,183	4	0,0045
2	40,36	0,179	4	0,0044
3	40,49	0,184	4	0,0045

Dampfdruckberechnungen.

Nr.	g Jod auf 100 g Lösungsmittel im Dampf	Barometerstand mm	Siede-temperatur °C	Dampfdruck mm
1	0,183	751,2	37,30	0,400
2	0,179	744,6	36,85	0,389
3	0,184	743,9	37,05	0,399

Für die mittlere Siedetemperatur 37,05° ergibt sich als mittlerer Dampfdruck 0,396 mm. Nach den Bestimmungen der maximalen Konzentration lösen sich im Mittel in Äther 40,56 % Jod.

2. Jod in Schwefelkohlenstoff.

Zu diesen Versuchen wurde der Schwefelkohlenstoff, wie ebenfalls früher erwähnt, nach E. Obach gereinigt. Die Vorversuche ergaben eine maximale Löslichkeit von Jod in ihm zu ca. 46 %. Es kommt schon bei Siedeversuchen mit diesen niedrig siedenden Lösungsmitteln darauf an, möglichst Wärmeverluste zu vermeiden, da sich sonst der Dampf leicht entmischt, was natürlich zu Abweichungen der α-Werte Anlaß gibt. Die Versuche 1 und 2 wurden mit Flammen-, 3 und 4 mit elektrischer Heizung bei einer Stromstärke von 3,6—4 Amp. ausgeführt. Wie aus den für α gefundenen Werten hervorgeht, ist die längere Dauer der beiden letzten Versuche ohne Einfluß gewesen; das Gleichgewicht stellt sich also schon nach kürzerer Zeit vollständig ein.

α-Bestimmungen.

Nr.	g Jod auf 100 g Lösungsmittel		Versuchsdauer Stdn.	α
	Lösung	Dampf		
1	46,68	0,694	$3^1/_2$	0,0149
2	46,59	0,655	$3^1/_2$	0,0141
3	46,59	0,674	5	0,0145
4	46,37	0,685	5	0,0148

Dampfdruckberechnungen.

Nr.	g Jod auf 100 g Lösungsmittel im Dampf	Barometerstand mm	Siedetemperatur °C	Dampfdruck mm
1	0,694	747,2	49,55	1,547
2	0,655	753,0	49,55	1,474
3	0,674	762,8	49,7	1,536
4	0,685	761,3	49,7	1,557

Für die mittlere Siedetemperatur 49,6° ergibt sich unter Weglassung des etwas niedrigeren Wertes Nr. 2 ein mittlerer Dampfdruck von 1,55 mm; Jod löst sich nach den Ergebnissen dieser Versuche in Schwefelkohlenstoff maximal zu 46,56 %.

3. Jod in Chloroform.

Zu diesen Versuchen wurde Chloroform „Kahlbaum“ verwendet, welches zunächst einige Male mit Wasser, dann mehrmals mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt wurde, bis sich dieselbe nicht mehr färbte; zur Entfernung der Schwefelsäure wurde mit Natronlauge und schließlich mit destilliertem Wasser nochmals gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde das Präparat rektifiziert. Jod ist in Chloroform relativ wenig löslich, nach den Vorversuchen ergab sich hierfür ca. 11 %. Die Siedeversuche wurden mit elektrischer Heizung unter Verwendung einer Stromstärke von 4,4 Amp. ausgeführt. Da meine Untersuchungen über das ganze Gebiet mit Chloroform begannen, wurden die Versuche zunächst länger in Gang gelassen, während sich im Laufe der verschiedenen Untersuchungen herausstellte, daß das Gleichgewicht sich schon in bedeutend kürzerer Zeit einstellt. Daher rührt die lange Zeitdauer dieser Versuche.

α-Bestimmungen.

Nr.	g Jod auf 100 g Lösungsmittel		Versuchsdauer Stdn.	α
	Lösung	Dampf		
1	11,00	1,217	6	0,111
2	11,00	1,284	6	0,117
3	11,09	1,318	8	0,119

Dampfdruckberechnungen.

Nr.	g Jod auf 100 g Lösungsmittel im Dampf	Barometerstand mm	Siedetemperatur °C	Dampfdruck mm
1	1,217	746,2	61,75	4,242
2	1,284	750,0	62,10	4,499
3	1,318	753,6	62,25	4,639

Für die mittlere Siedetemperatur von 62,05° berechnet sich ein mittlerer Dampfdruck von 4,46 mm. Nach den Ergebnissen der Versuche ist Jod in Chloroform maximal löslich zu 11,03%.

4. Jod in Tetrachlorkohlenstoff.

Das von Kahlbaum bezogene Präparat wurde in derselben Weise gereinigt wie Chloroform. Auch in Tetrachlorkohlenstoff ist Jod nur zu ca. 11% löslich. Die Versuche wurden mit elektrischer Heizung unter Anwendung einer Stromstärke von 3,6 Amp. ausgeführt.

α-Bestimmungen.

Nr.	g Jod auf 100 g Lösungsmittel		Versuchsdauer Stdn.	α
	Lösung	Dampf		
1	11,82	2,743	$4^1/_2$	0,232
2	11,62	2,660	5	0,229

Dampfdruckberechnungen.

Nr.	g Jod auf 100 g Lösungsmittel im Dampf	Barometerstand mm	Siedetemperatur °C	Dampfdruck mm
1	2,743	762,3	78,0	12,45
2	2,660	762,0	77,95	12,08

Der mittlere Dampfdruck für 78,0° beträgt demnach 12,25 mm; Jod ist in Tetrachlorkohlenstoff beim Siedepunkt maximal zu 11,72% löslich.

5. Jod in Benzol.

Diese Versuche ergaben ganz besondere Schwierigkeiten und Unregelmäßigkeiten, sodaß zur Klärung der hier obwaltenden Verhältnisse eine große Anzahl Bestimmungen nötig waren. Das hierzu verwendete, von Merck bezogene „kristallisierbare thiophenfreie Benzol" wurde einer nochmaligen Fraktionierung über Natrium unterworfen und auch dauernd über Natriumdraht aufbewahrt. Durch Vorversuche war ermittelt worden, daß sich in Benzol ca. 120% Jod lösen. Infolge dieser außergewöhnlichen Löslichkeit mußten für jeden Versuch ca. 150—160 g Jod angewendet werden. Wie bereits am Anfang dieses Teils erwähnt, erforderte das durch das Auskristallisieren erfolgte mehrfache Springen des Siedegefäßes beim Anwärmen desselben die Anwendung der elektrischen Heizung. Trotzdem die Flüssigkeit durch Zuführung von 4,4—4,6 Amp. in lebhaftem Sieden erhalten wurde, stiegen die erhaltenen α-Werte bei weiterer Steigerung der Stromzufuhr, was in nachstehender Tabelle die Versuche 1—4 illustrieren. Bei der hohen Stromstärke von 5,6 Amp. war jedoch eine Überhitzung und chemische Veränderung der Siedeflüssigkeit in der Nähe des Heizdrahtes zu befürchten; ich habe deshalb von weiteren Versuchen mit so hohen Stromstärken abgesehen. Es wurde nun versucht,

die vielleicht auf ungenügendem Sieden beruhenden Unregelmäßigkeiten infolge von Wärmeverlusten bei den niederen Stromstärken auf andere Weise zu beseitigen. Wie bereits E. Beckmann und O. Liesche[1]) durch Versuche festgestellt hatten, darf die Siedetemperatur des Wärmebades nicht unter der Siedetemperatur der Flüssigkeit sein, es war bei allen diesen Versuchen Benzol mit dem Siedepunkt 81° verwendet worden, während die Flüssigkeit bei über 86° siedete. Durch Zusatz von Naphthalin wurde nunmehr die Siedetemperatur der Heizflüssigkeit auf 88° und bei späteren Versuchen auf 92° gebracht; hierbei ist zu berücksichtigen, daß der Dampf derselben eine niedrigere Temperatur hatte. Es wurde nun bei gleicher niedriger Stromstärke ein wesentliches Steigen der α-Werte beobachtet. (Versuche 5—8). Ein Überhitzen des Dampfes war dadurch nicht zu befürchten; außerdem erhöhte sich die Siedetemperatur nur unwesentlich der vermehrten Wärmezufuhr entsprechend, was eine erhöhte Löslichkeit zur Folge hatte. Für die Berechnung des Partialdampfdruckes sind die Versuche Nr. 6—8, deren Ergebnisse in der Dampfkonzentration wahrscheinlich dem Gleichgewicht am nächsten kommen, in Betracht gezogen. Ich sah von der Ausführung weiterer Versuche mit geänderten Bedingungen ab, da ja Abkühlung des Dampfes und daraus folgende Entmischungen durch die angegebenen Verbesserungen als wahrscheinlich beseitigt angenommen werden konnten. Da sich ferner gezeigt hatte, daß bei einer mehrmaligen Vornahme von Versuchen mit demselben Material bei sonst gleichen Versuchsbedingungen die α-Werte abnahmen, wurde bei den Versuchen 6—8, um die Versuchsanordnung unter allen Umständen konstant zu haben, für jede Bestimmung vollständig neues Jod und neues Benzol verwendet. In nachstehender Tabelle sind aus der großen Anzahl der Versuche einige ausgewählt, auf die ich mich in vorstehendem bezogen habe.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **58**, 552 (1907).

α-Bestimmungen.

Nr.	g Jod auf 100 g Lösungsmittel		Stromstärke	Siedetemperatur	Temp. des Wärmebades	Versuchsdauer	α
	Lösung	Dampf	Amp.	°C	°C	Stdn.	
1	121,67	4,031	4,2	86,35	81	6	0,033
2	121,67	6,908	5,6	86,7	81	6	0,057
3	121,07	6,574	5,2	86,7	81	6	0,054
4	121,07	4,546	4,4	86,65	81	6	0,038
5	121,07	5,906	4,6	86,9	88	5	0,049
6	129,03	7,736	4,4	86,95	92	6	0,060
7	127,57	7,206	4,4	86,75	92	6	0,057
8	128,80	7,729	4,5	86,6	92	6	0,060

Dampfdruckberechnungen.

Nr.	g Jod auf 100 g Lösungsmittel im Dampf	Barometerstand mm	Siedetemperatur °C	Dampfdruck mm
6	7,736	759,0	86,95	17,61
7	7,206	755,1	86,75	16,35
8	7,729	746,4	86,6	17,31

Wenn man zur Berechnung des Mittelwertes den Versuch Nr. 7, der irgend eine unbekannte Unregelmäßigkeit als Ursache hat, unberücksichtigt läßt, ergibt sich für die mittlere Siedetemperatur von 86,75° ein mittlerer Partialdampfdruck von 17,46 mm; nach den Ergebnissen der letzten Versuche ist Jod in Benzol maximal löslich zu 128,9%.

Zusammenfassung.

Zur Zusammenstellung sämtlicher Werte und zum Vergleich mit den Dampfdrucken des festen Jods bei den betreffenden Temperaturen diene nachstehende Tabelle:

Lösungsmittel	Farbe der Lösung	Siedetemperatur °C	Berechneter Partialdruck des Jodes mm	Dampfdruck des festen Jodes mm	Maximale Löslichkeit g Jod auf 100 g Lösungsm.
Äther	braun	37,05	0,396	0,800	40,56
Schwefelkohlenstoff	violett	49,6	1,55	2,09	46,56
Chloroform	„	62,05	4,46	4,70	11,03
Tetrachlorkohlenstoff	„	78,0	12,25	12,85	11,72
Benzol	rot	86,75	17,46	20,90	128,90

Beim Vergleich dieser Werte finden wir, daß der Partialdampfdruck über den violetten Lösungsmitteln mit Ausnahme des Schwefelkohlenstoffs fast den Wert des Dampfdrucks von festem Jod erreicht, es ist also hier als Bodenkörper reines Jod vorhanden. Die kleinen Differenzen sind durch der Methode immer noch anhaftende Ungenauigkeiten erklärbar, jedoch spricht die annähernde Übereinstimmung für die Zweckmäßigkeit und ausreichende Genauigkeit der Beckmann und Liescheschen Methode; denn es ist klar, daß die Verhältnisse in den gesättigten Lösungen die denkbar ungünstigsten darstellen, da eine geringe Entmischung der Dämpfe gerade hier am leichtesten eintreten kann. Bei Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol, die ja erhebliche Abweichungen zeigen, kann nicht reines Jod als Bodenkörper angenommen werden, sondern entweder eine Additionsverbindung oder eine Verbindung mit dem Lösungsmittel in Form einer festen Lösung. Die Untersuchungen und Beobachtungen zur Klärung dieser Frage sind an späterer Stelle erwähnt.

Es wäre nun interessant gewesen, dieses abweichende Verhalten auch an anderen Lösungsmitteln zu studieren; dazu schienen gewisse sauerstoffhaltige Lösungsmittel, die Jod mit brauner Farbe lösen, besonders geeignet. E. Beckmann und W. Gabel[1]) hatten die Molekulargröße des Jods in Methylal und Essigsäureäthylester untersucht und kamen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **58**, 557 (1907).

diese beiden Lösungsmittel in erster Linie in Frage. Für Methylal wählte ich jedoch Dimethylacetal, da dessen Siedepunkt 63° in der Nähe des von Chloroform liegt; Essigsäureäthylester läßt sich hinsichtlich des Siedepunktes mit Tetrachlorkohlenstoff vergleichen. Die Versuche mit diesen Lösungsmitteln versprachen also sehr gut vergleichbare Werte. Obgleich sie leider ein negatives Resultat hatten, seien sie der Vollständigkeit halber hier mit angeführt.

α) Jod in Dimethylacetal $CH_3 \cdot CH \cdot (OCH_3)_2$.

Das von Kahlbaum bezogene Präparat wurde nochmals destilliert; bei Bestimmung der maximalen Löslichkeit im Molekulargewichtsapparat zeigte es jedoch bereits bei Zugabe einer geringen Menge Jod starke Zersetzung: es war somit leider für diese Versuche unbrauchbar.

β) Jod in Essigsäureäthylester.

Das Kahlbaumsche Präparat wurde über einigen blanken Natriumstücken auf dem Wasserbade schnell abdestilliert und hierauf nochmals rektifiziert. Auch hiermit wurde zunächst die Bestimmung der maximalen Löslichkeit im Molekulargewichtsbestimmungsapparat ausgeführt. Es zeigte sich, daß das Jod zwar nicht so intensiv einwirkt wie auf Dimethylacetal; das Thermometer stellte sich jedoch beim maximalen Konzentrationspunkt nicht ein, sondern stieg bei weiterem Erhitzen fortgesetzt, was in beginnender allmählicher Zersetzung seinen Grund haben kann. Es wurden jedoch einige Versuche, die maximale Löslichkeit zu bestimmen, derartig ausgeführt, daß das zu verwendende Jod in wenigen Portionen zugefügt und die Pipette sofort eingeführt wurde, wenn sich nach kurzem Stillstand auf einer Temperatur das allmähliche Steigen des Thermometers bemerkbar machte. Diese Versuche, die natürlich auf Genauigkeit keinen An-

spruch machen können, ergaben für die maximale Löslichkeit des Jods folgende Werte:

$$63{,}88\,\%;\quad 65{,}67\,\%;\quad 60{,}20\,\%;\quad 60{,}44\,\%.$$

Jod ist also in Essigäther ziemlich reichlich löslich. Auch dieses Lösungsmittel war für Vergleichsversuche unbrauchbar. Diese Versuche wurden alsdann eingestellt und, wie später gezeigt, zur Erklärung der Abweichungen andere Gesichtspunkte herangezogen.

C. Bestimmung von α bei verschiedenen Konzentrationen.

Bei einem Vergleich der von E. Beckmann und W. Gabel[1]) für α bei niederen Konzentrationen mit denen von mir bei der maximalen Konzentration gefundenen Werte stellt sich bei verschiedenen Lösungsmitteln eine erhebliche Abnahme des α mit steigender Konzentration heraus, worauf übrigens beide Autoren schon hingewiesen haben, und es war nun interessant, den Gang der α-Werte durch ein größeres Konzentrationsgebiet zu verfolgen. Es wurden nun, nachdem im vorigen Teil die ausreichende Genauigkeit der von E. Beckmann und O. Liesche angegebenen α-Bestimmungsmethode erwiesen war, neue Versuche mit den verschiedenen Lösungsmitteln angestellt. Da ich im wesentlichen nach ihren Angaben arbeitete, sei hier darauf[2]) verwiesen, der verwendete Apparat jedoch nochmals in Figur 7 wiedergegeben. Anstatt der Flammenheizung verwendete ich den elektrischen Strom analog der bereits früher angegebenen Weise. Im übrigen wurden die Versuche in gleicher Weise, wie bereits an verschiedenen Stellen erwähnt ist, ausgeführt. Bezüglich der Bestimmung der Jodkonzentration traf ich infolge der von mir gemachten Erfahrungen folgende Änderung: Beckmann und Liesche pipettieren

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **58**, 554 (1907).
[2]) loc. cit.

aus dem Siedegefäß und dem Sammelgefäß je 10 ccm in tarierte Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenen Glasstopfen und bestimmen nach der Wägung die Konzentration durch Titrieren mit Natriumthiosulfatlösung. Ich habe diese Anordnung nur für die Bestimmung der Konzentration des Dampfes im kleinen Sammelgefäß benützt, hingegen für die Bestimmung der Konzentration im äußeren Gefäß die mehrfach erwähnte wägbare Pipette[1]) mit Erfolg angewendet. Ferner wurden die Versuche auf eine Dauer von 4 Stunden ausgedehnt, da sich bei höheren Konzentrationen das Gleichgewicht natürlich langsamer einstellt. Der Vollständigkeit und des Vergleichs halber seien in den nachfolgenden Tabellen die Beckmann-Gabelschen Werte und die von mir im vorigen Teil bereits erwähnten Resultate der α-Bestimmungen bei maximalen Konzentrationen erneut aufgeführt. Die zur Verwendung kommenden Lösungsmittel wurden in analoger Weise, wie früher erwähnt, gereinigt.

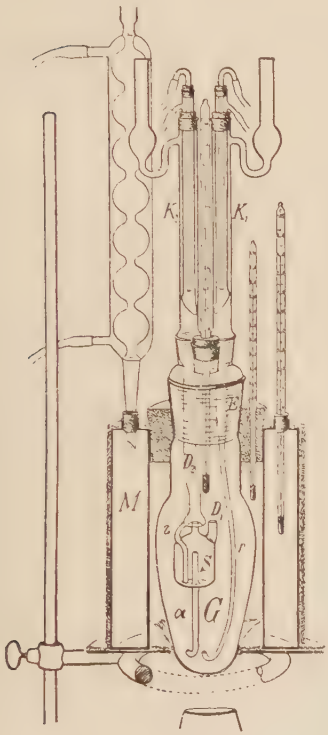

Fig. 7.

1. Jod in Äthyläther.

Die Versuche 1—6 wurden mit elektrischer Heizung bei einer Stromstärke von 1,4 Amp., die drei letzten, wie bereits früher angegeben, mit Flammenheizung ausgeführt.

[1]) pag. 35.

Nr.	g Jod in 100 g Lösungsmittel		Barometerstand mm	a
	Lösung	Dampf		
1	3,471	0,0181	757,3	0,0052
2	3,725	0,0184	757,3	0,0049
3	11,764	0,0435	755,8	0,0037
4	19,288	0,0881	757,8	0,0046
5	32,865	0,153	753,0	0,0046
6	38,764	0,178	748,8	0,0046
7	40,84	0,183	751,2	0,0045
8	40,36	0,179	744,6	0,0044
9	40,49	0,184	743,9	0,0045

Wenn man von zwei am Anfang dieser Arbeit[1]) erwähnten a-Bestimmungen bei ganz niederen Konzentrationen, ferner von dem Wert Nr. 3, die sicher infolge von Versuchsfehlern abweichende Werte ergeben haben, absieht, zeigt sich bei diesem braunen Lösungsmittel für alle Konzentrationen eine Konstanz des a-Wertes, im Gegensatz zu den violetten Lösungsmitteln.

2. Jod in Schwefelkohlenstoff.

Bei diesem Lösungsmittel zeigt sich ebenfalls eine, wenn auch geringe, Abnahme des a-Wertes; es sind hier keine neuen Versuche ausgeführt worden und seien die früheren Resultate noch einmal übersichtlich zusammengestellt.

Nr.	g Jod in 100 g Lösungsmittel		Barometerstand mm	a
	Lösung	Dampf		
1	1,953	0,0354		0,0181
2	2,946	0,0533	755,2	0,0181
3	3,928	0,0682		0,0174
4	46,68	0,694	747,2	0,0149
5	46,59	0,655	753,0	0,0141
6	46,59	0,674	762,8	0,0145
7	46,37	0,685	761,3	0,0148

[1]) S. pag. 12.

3. Jod in Chloroform.

Die in nachstehender Tabelle mit *) versehenen Werte Nr. 1–3, 5 und 6 sind von E. Beckmann und W. Gabel erhalten und mit Flammenheizung, alle übrigen von mir mit elektrischer Heizung bei einer Stromstärke von 3—3,5 Amp. ausgeführt.

Nr.	g Jod in 100 g Lösungsmittel		Barometerstand mm	α
	Lösung	Dampf		
1	0,574	0,096		0,167*)
2	1,007	0,160		0,159*)
3	2,150	0,322		0,150*)
4	3,244	0,460	755,2	0,142
5	3,435	0,499		0,145*)
6	4,513	0,627		0,139*)
7	6,962	0,888	753,6	0,128
8	9,353	1,137	734,5	0,122
9	11,00	1,217	746,2	0,111
10	11,00	1,284	750,0	0,117
11	11,09	1,318	753,6	0,119

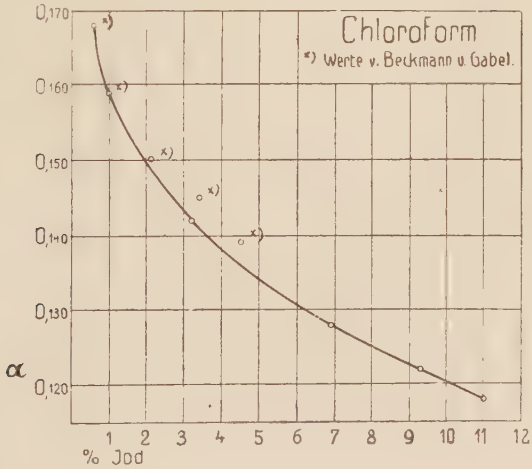

Fig. 8.

Mit Ausnahme der drei letzten Beckmann-Gabelschen Werte, die infolge des bei diesen Konzentrationen schon

auskristallisierenden Jods wahrscheinlich geringe Versuchsfehler als Ursache haben, lassen sich die Werte befriedigend in eine Kurve, wie Figur 8 zeigt, einordnen. Als Mittelwert für α bei den 3 letzten Bestimmungen ist für 11,03% 0,116 berechnet.

4. Jod in Tetrachlorkohlenstoff.

Die Werte 1—3 und 5 sind von E. Beckmann und W. Gabel mit Flammenheizung, die übrigen von mir mit elektrischer Heizung unter Anwendung einer Stromstärke von 3,4 Amp. ausgeführt.

Nr.	g Jod in 100 g Lösungsmittel		Barometerstand mm	α
	Lösung	Dampf		
1	0,531	0,179		0,337*)
2	1,107	0,362		0,327*)
3	2,120	0,654		0,308*)
4	2,436	0,743	755,6	0,305
5	3,225	0,961		0,298*)
6	5,732	1,607	762,0	0,280
7	7,737	2,041	743,2	0,264
8	7,956	2,074	751,3	0,261
9	8,918	2,295	745,6	0,257
10	11,82	2,743	762,3	0,232
11	11,62	2,660	762,0	0,229

Als Mittelwert der letzten beiden Bestimmungen wurde bei 11,7% 0,231 angenommen; auch diese Werte lassen sich bis auf kleine Abweichungen in eine Kurve einfügen, die in Figur 9 veranschaulicht ist.

5. Jod in Benzol.

Da hier dieselben Schwierigkeiten und Fehler auftraten wie bei den Dampfdruckbestimmungen wurde analog verfahren wie bei diesen Bestimmungen und die Siedetemperatur des Wärmebades auch durch Zusatz von Naph-

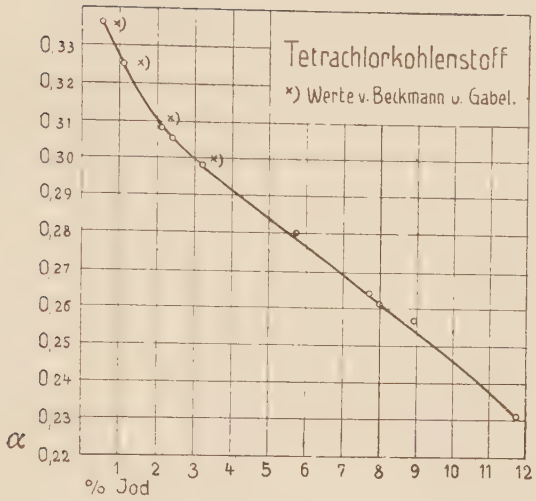
Tetrachlorkohlenstoff
*) Werte v. Beckmann u. Gabel.
0,33
0,32
0,31
0,30
0,29
0,28
0,27
0,26
0,25
0,24
0,23
0,22
α
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12
% Jod

Fig. 9.

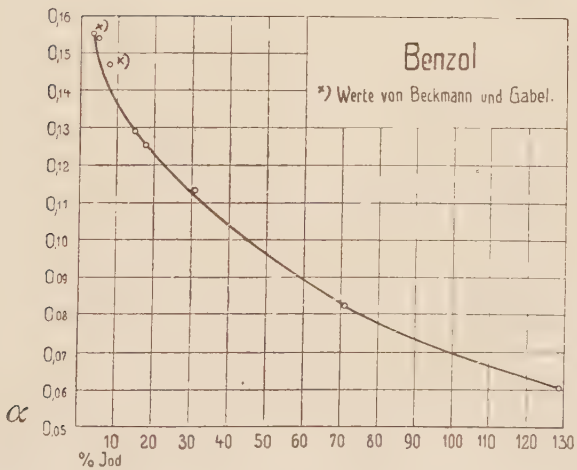
Benzol
*) Werte von Beckmann und Gabel.
0,16
0,15
0,14
0,13
0,12
0,11
0,10
0,09
0,08
0,07
0,06
0,05
α
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130
% Jod

Fig. 10.

thalin auf 88° gebracht. E. Beckmann und W. Gabel haben 9 verschiedene Versuche mit Benzol ausgeführt und wechselnde, jedoch nicht stetig abnehmende Werte erhalten, woraus sie schlossen, daß a für Benzol eine Konstante sei. Das ist jedoch für höhere Konzentrationen nicht mehr der Fall; gerade für Benzol nimmt a prozentual am meisten ab (über 50%) und ist das infolge der hohen Löslichkeit von Jod in Benzol bei niedrigen Konzentrationen nicht so bemerkbar. Von ihren Versuchen seien hier nur einige zum Vergleich ausgewählt. Diese Versuche waren ebenfalls mit Flammenheizung ausgeführt worden, während ich zu den meinigen elektrische Heizung mit einer Stromstärke von 3,6—4 Amp. verwendete.

Nr.	g Jod auf 100 g Lösungsmittel		Barometerstand mm	a
	Lösung	Dampf		
1	3,695	0,571		0,155*)
2	5,302	0,819	755,0	0,154
3	8,052	1,182		0,147*)
4	15,202	1,958	751,6	0,129
5	18,105	2,269	745,8	0,125
6	30,538	3,452	752,3	0,113
7	71,327	5,848	746,8	0,082
8	129,03	7,736	759,0	0,060
9	128,80	7,729	746,4	0,060

In Figur 10[1]) sind die erhaltenen Werte zusammengestellt und lassen sich ebenfalls in eine Kurve einfügen.

Zusammenfassung.

Durch diese Versuche wurde festgestellt, daß der a-Wert für alle Konzentrationen bei Äther eine Konstante ist, während er bei den übrigen Lösungsmitteln mit steigender

[1]) pag. 51.

Konzentration eine zum Teil recht erhebliche Abnahme zeigt. Bei Schwefelkohlenstoff, mit dem nicht erneute Versuche angestellt wurden, zeigt sich ebenfalls eine, wenn auch geringe Abnahme der α-Werte; es scheint dies den Lösungen mit violetter Farbe zuzukommen. Auch diese Verhältnisse sind im theoretischen Teile hinsichtlich ihrer Erklärung ausführlicher behandelt.

IV. Molekulargewichtsbestimmungen bei hohen Konzentrationen.

P. Walden und M. Centnerszwer[1]) haben eine Beziehung zwischen der „Solvatation“ d. h. der Verbindung des Lösungsmittels mit dem gelösten Körper und der Änderung des Molekulargewichts mit wachsender Konzentration aufgestellt und eine Formel angegeben, die den Grad der Dissoziation zu messen gestattet:

$$\beta h = 100 \cdot \frac{M_0 - M}{p\, M_0}.$$

Hierin bedeutet β den Teil des mit dem Lösungsmittel verbundenen gelösten Körpers, wenn sich von diesem 1 g mit hg Lösungsmittel verbinden und pg in 100 g Lösungsmittel gelöst sind; M_0 ist das der chemischen Formel entsprechende, M das experimentell bestimmte, nach der Formel

$$M = \frac{k\, p}{\Delta}$$

berechnete Molekulargewicht, welches natürlich in diesem Falle kleiner sein muß als das wirkliche. Die Solvatation bewirkt also bei steigenden Konzentrationen ein Abnehmen des Molekulargewichts; dies illustrieren auch die von E. Beckmann und W. Gabel[2]) mit Jod in Essigsäureäthylester und Methylal angestellten Versuche. Schon bei diesen niedrigen Konzentrationen (bis 6 %) zeigt sich eine deutliche Abnahme des Molekulargewichts, was eben

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **55**, 338 (1906).
[2]) Ebenda **58**, 358 (1907).

auf eine Verbindung mit dem Lösungsmittel schließen läßt, und scheint dies den sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln, die Jod mit brauner Farbe lösen, eigentümlich zu sein.[1]) Bei einem Vergleich von Äther und Schwefelkohlenstoff, die Jod etwa gleichstark lösen und auch bei nicht weit entfernten Temperaturen sieden, war zu erwarten, daß sie entsprechend der Farbe, mit der sie Jod lösen, verschiedenes Verhalten zeigen mußten und war es meine Aufgabe, dies zu untersuchen. Die Berechnung des Molekulargewichts kann bekanntermaßen nach Arrhenius und nach Raoult geschehen; es ist unentschieden, welche von beiden die theoretisch richtigere ist; wenn man annimmt, daß sich die Komponenten nach der Mischungsregel mischen, so dürfte man wohl für hohe Konzentrationen die Raoultsche als die richtigere annehmen können; ich habe in den nachstehenden Versuchen das Molekulargewicht nach beiden Berechnungsweisen ausgerechnet.

Experimenteller Teil.

Da mir bei diesen Versuchen das Einwiegen der Substanz wegen der leichten Verflüchtigung des Lösungsmittels und Krustenbildung in der Nähe des Kühlers ungenau erschien, versuchte ich es, die Konzentration nach Einstellen der Temperatur mit der früher erwähnten[2]) Pipette zu bestimmen und es mußte infolgedessen ein etwas modifizierter Apparat angewendet werden. Der Siedeapparat, welcher etwas größer war, als es von E. Beckmann für diese Bestimmungen vorgeschrieben worden war, hatte einen Schliffstopfen mit 2 Tuben; in dem einen war das Thermometer befestigt und durch den anderen wurden die Pipetten eingeführt. Er stand in einem Weinholdgefäß und hatte in

[1]) Vgl. die auf pag. 13 mit Äther ausgeführten Bestimmungen.
[2]) S. pag. 34.

seinem Unterteil eine elektrische Heizspirale eingeschmolzen. Als Füllmaterial dienten 35 Glasperlen von ca. 5—6 mm Durchmesser und als Siedeerleichterer ca. 20 Platintetraeder. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß der Apparat mit dem Lösungsmittel (ca. 120 ccm) beschickt, das Füllmaterial zugegeben und der Siedepunkt des reinen Lösungsmittels eingestellt wurde. Nach Zugabe der ersten Portion Jod wurde ca. 5 Minuten gewartet, bis sich die Temperatur vollständig eingestellt hatte, dann dieselbe abgelesen, hierauf die tarierte Pipette eingeführt; nach dem Herausnehmen der Pipette folgte die zweite Portion Jod und so fort. Die Bestimmung des Jods geschah wie früher angegeben.

1. Jod in Schwefelkohlenstoff.

Diesen Versuchen sei hier ein kurzer Abriß über die zu Gebote stehenden Reinigungsmethoden und Bestimmungen der molekularen Siedepunktserhöhung vorausgeschickt. Bei sämtlichen früher erwähnten Siedeversuchen war der Schwefelkohlenstoff nach E. Obach[1]) gereinigt, diese Methode ist jedoch sehr umständlich. H. Arctowski,[2]) der sich mit diesem Lösungsmittel beschäftigte, empfiehlt die Methode von Sidot,[3]) die in einem längeren Schütteln mit Quecksilber und nachfolgender Destillation im Dunkeln besteht. In einer neueren Arbeit von M. v. Unruh[4]) über die Konstanten des Schwefelkohlenstoffs werden ebenfalls die genannten Reinigungsmethoden einer Kritik unterworfen und einer modifizierten Sidotschen Methode der Vorzug gegeben. Er schüttelt den Schwefelkohlenstoff mit metall. Quecksilber und grobkörnigem porösen Chlorcalcium, filtriert ab und destilliert unter Vorschaltung eines senkrechten

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **26,** 299 (1882).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **6,** 257 (1894).
[3]) Compt. rend. **69,** 1303 (1869).
[4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **32,** 407 (1902).

Kugelkühlers im Dunkeln ab; diese Manipulation wird mehrfach wiederholt, bis sich kein Schwefelquecksilber mehr bildet. Nach dieser Methode habe ich auch den Schwefelkohlenstoff zu einigen meiner Versuche gereinigt.

Die molekulare Siedepunktserhöhung ist von E. Beckmann[1]) zu 23,75 berechnet worden und zwar mittels der latenten Verdampfungswärme; ferner hat er an anderer Stelle[2]) Bestimmungen mit den verschiedensten Substanzen veröffentlicht, die alle eine zu niedrige Konstante zeigen. Auch die am Anfang dieser Abhandlung[3]) angegebene Konstante ist etwas zu hoch und daher ungenau, denn vor kurzer Zeit hat im hiesigen Laboratorium W. Weber[4]) die Konstante nochmals sorgfältig bestimmt und zu 23,6 gefunden, welche Zahl ich meinen Berechnungen zugrunde gelegt habe.

Versuch 1.

Schwefelkohlenstoff nach Obach gereinigt, Weinholdgefäß, Stromstärke 3 Amp.; Konzentration mit Pipetten, Barometerstand 753,0; $K = 23{,}6$; $J_2 = 253{,}7$.

Δ	g Jod auf 100 g Lösungsmittel	Mol.-Gew.	g Jod auf 100 g Lösung	Mol.-Gew.
—	10,719	—	9,673	—
0,576	18,410	315,1	15,548	240,7
1,109	26,053	324,2	20,669	234,0
1,655	34,614	340,7	25,714	228,7
2,069	42,579	363,4	29,864	230,3

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **5**, 77 (1890).
[2]) Ebenda, **6**, 446 (1890).
[3]) S. pag. 11.
[4]) Privatmitteilung.

Versuch 2.

Dieselbe Versuchsanordnung wie bei 1. Stromstärke 3 Amp. Barometerstand 753,9; $K = 23{,}6$; $J_2 = 253{,}7$.

Δ	g Jod auf 100 g Lösungsmittel	Mol.-Gew.	g Jod auf 100 g Lösung	Mol.-Gew.
—	11,253	—	10,115	—
0,629	19,223	299,0	16,123	225,4
1,208	27,842	324,1	21,778	227,9
1,793	37,013	339,1	27,015	222,4
2,324	46,808	361,0	31,885	221,1

Beide Versuche zeigen gute Übereinstimmung darin, daß nach der Arrhenius'schen Berechnungsweise das Molekulargewicht mit steigender Konzentration periodisch anwächst und viel zu hoch ist, während es nach der Raoultschen Berechnung für dieselbe Konzentration zwar etwas zu niedrig, aber annähernd konstant ist, was auch Versuch 2 mehr zum Ausdruck bringt. Es war nun wichtig festzustellen, ob sich für niedrige Konzentrationen (bis 10 %) die Molekulargewichte den normalen Werten näherten und wurden zu diesem Zweck bei Schwefelkohlenstoff eine Anzahl Versuche gemacht, die alle viel zu hohe Werte ergaben. Es scheint dies daran zu liegen, daß sich infolge Wegnahme eines Teils durch die Pipette das Flüssigkeitsniveau und entsprechend der hydrostatische Druck ändert; M. v. Unruh[1]) gibt an, daß sich der Siedepunkt des Schwefelkohlenstoffs bei Druckdifferenzen von 1 mm Hg um 0,04° ändert. Bei verdünnten Lösungen kann dies daher zu Fehlern Anlaß geben, während bei konzentrierten

[1]) loc. cit.

Lösungen sich das Volumen durch die nach dem Auspipettieren hinzugefügte größere Jodmenge nicht wesentlich ändert. Für diese Versuche scheint also, da Fehler bei der Titration des Jods ausgeschlossen waren, die Verwendung der Pipetten zur Bestimmung der Konzentrationen nicht geeignet zu sein, obwohl sie bei Äther befriedigende Resultate lieferte. Nachstehend ist ein Versuch verzeichnet, der dieses abweichende Verhalten ziemlich deutlich zeigt.

Versuch 3.

Schwefelkohlenstoff nach v. Unruh gereinigt; Flammenheizung, Wärmemantel, Konzentrationen mit Pipette bestimmt.

$K = 23{,}6$; $J_2 = 253{,}7$; Barometerstand 746,1 mm.

Δ	g Jod auf 100 g Lösungsmittel	Mol.-Gew.	g Jod auf 100 g Lösung	Mol.-Gew.
—	1,360	—	1,341	—
0,151	3,336	308,8	3,228	294,9
0,299	5,541	330,0	5,250	308,5
0,409	7,586	359,3	7,051	329,5
0,588	10,369	361,6	9,395	323,2

Bei diesen Versuchen war das Weinholdgefäß durch einen Heizmantel mit siedendem Lösungsmittel ersetzt, um event. Abkühlung der Dämpfe zu vermeiden; es zeigte sich jedoch, daß diese Versuchsanordnung auf den Ausfall der Werte keinen Einfluß hat; ferner wurden diese Versuche mit Flammenheizung und Füllmaterial ausgeführt. Um nun noch die durch den wechselnden hydrostatischen Druck entstehenden Unregelmäßigkeiten zu beseitigen, wurden bei dem letzten Versuch die Jodmengen eingewogen.

Versuch 4.

Stromstärke 4 Amp.; Wärmemantel mit siedendem Schwefelkohlenstoff; Konzentration mit Pipetten ermittelt; Schwefelkohlenstoff nach Obach gereinigt.

$K = 23{,}6$; $J_2 = 253{,}7$; Barometerstand 748,0 mm.

Δ	g Jod auf 100 g Lösungsmittel	Mol.-Gew.	g Jod auf 100 g Lösung	Mol.-Gew.
—	1,098	—	1,086	—
0,135	2,614	265,0	2,547	255,4
0,213	3,718	290,3	3,585	276,9
0,283	4,818	310,2	4,597	292,8
0,390	6,412	321,6	6,025	298,9
0,553	8,437	313,2	7,781	285,7

Versuch 5.

Flammenheizung; Wärmemantel; Jod eingewogen; Schwefelkohlenstoff nach Obach gereinigt; Barometer 754,6 mm: $K = 23{,}6$; $J_2 = 253{,}7$; $CS_2 = 179{,}00$ g.

Δ	g Jod	g Jod auf 100 g Lösungsm.	Mol.-Gew.	g Jod auf 100 g Lösung	Mol.-Gew.
—	1,9122	1,068	—	1,057	—
0,091	3,8084	2,128	274,9	2,083	265,5
0,222	6,3514	3,548	263,6	3,427	251,9
0,296	8,1386	4,547	276,7	4,349	262,5
0,373	9,9132	5,538	282,8	5,248	265,2
0,477	12,337	6,892	288,1	6,448	266,7

Man sieht, daß durch diese letztere Bestimmungsmethode die Werte sich den richtigen nähern: ich habe mich damit begnügt und keine weiteren Versuche mit Schwefelkohlenstoff ausgeführt. Im übrigen ist durch die am Beginn dieser

Arbeit[1]) in normaler Weise ausgeführten zwei Molekulargewichtsbestimmungen von Jod in Schwefelkohlenstoff gezeigt, daß bei niederen Konzentrationen normale Molekulargewichte zu erhalten sind.

2. Jod in Äther.

Es wurden nun auch mit diesem Lösungsmittel in derselben Weise wie mit Schwefelkohlenstoff Versuche ausgeführt. Der Äther wurde zu diesem Zwecke in der mehrfach beschriebenen Weise gereinigt.

Die molekulare Siedepunktserhöhung ist ebenfalls von E. Beckmann[2]) zu 21,1 mit Hilfe der latenten Verdampfungswärme berechnet worden; bei zwei am Anfang dieser Arbeit[3]) aufgeführten Bestimmungen mit Kampfer und Naphthalin wurde 21,3 gefunden und dieser Wert den nachstehenden Berechnungen zugrunde gelegt.

Die Versuche wurden nach der bei Schwefelkohlenstoff beschriebenen Methode ausgeführt, bei allen ein Weinholdgefäß als Wärmeschutz und elektrische Heizung angewendet, ferner die Jodkonzentrationen mittels Pipetten bestimmt. Zuerst wurden drei Versuche bei hoher Konzentration und dann einer bei Konzentrationen bis 10% ausgeführt.

Versuch 1.

Barometerstand 743,8 mm; $K = 21{,}3$; $J_2 = 253{,}7$.

Δ	g Jod auf 100 g Lösungsmittel	Mol.-Gew.	g Jod auf 100 g Lösung	Mol.-Gew.
—	8,347	—	7,704	—
0,620	16,681	286,3	14,296	226,5
1,282	25,420	283,7	20,269	208,6
2,041	36,898	298,0	26,954	200,9
2,211	39,388	299,0	28,259	198,0

[1]) s. pag. 12.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem., **5**, 77 (1890); **6**, 446 (1890).

[3]) s. pag. 12.

Versuch 2.

Barometerstand 752,1 mm; K = 21,3; J_2 = 253,7.

Δ	g Jod auf 100 g Lösungsmittel	Mol.-Gew.	g Jod auf 100 g Lösung	Mol.-Gew.
—	9,966	—	9,063	—
0,614	17,990	278,4	15,247	214,5
1,211	26,201	285,6	20,761	205,8
1,859	35,475	292,3	26,186	196,2
2,066	38,054	289,6	27,564	190,7

Versuch 3.

Barometerstand 748,8 mm; K = 21,3; J_2 = 253,7.

Δ	g Jod auf 100 g Lösungsmittel	Mol.-Gew.	g Jod auf 100 g Lösung	Mol.-Gew.
—	11,231	—	10,097	—
0,637	19,558	278,4	16,358	209,4
1,297	28,723	287,3	22,314	200,6
1,933	37,788	292,6	27,424	190,9
2,162	41,343	296,7	29,250	188,7

Versuch 4.

Barometerstand 746,0 mm; K = 21,3; J_2 = 253,7.

Δ	g Jod auf 100 g Lösungsmittel	Mol.-Gew.	g Jod auf 100 g Lösung	Mol.-Gew.
—	2,141	—	2,096	—
0,155	4,112	270,9	3,949	254,6
0,234	5,134	272,4	4,883	253,7
0,343	6,460	268,2	6,068	246,7
0,438	7,712	270,9	7,160	246,3

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß bei Äther das Molekulargewicht nach der Arrhenius'schen Berechnungs-

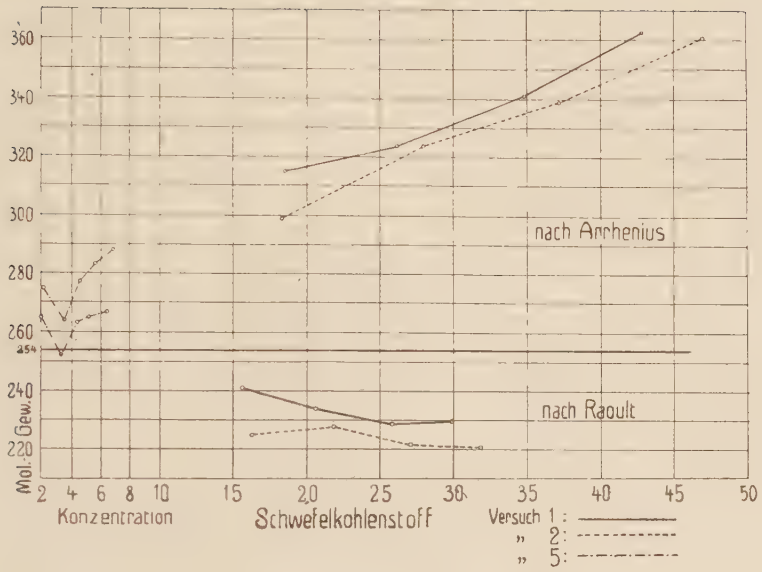
360
340
320
300
280
260
254
240
220
Mol. Gew.
nach Arrhenius
nach Raoult
2 4 6 8 10 15 20 25 30 35 40 45 50
Konzentration
Schwefelkohlenstoff
Versuch 1:
„ 2:
„ 5:

Fig. 11.

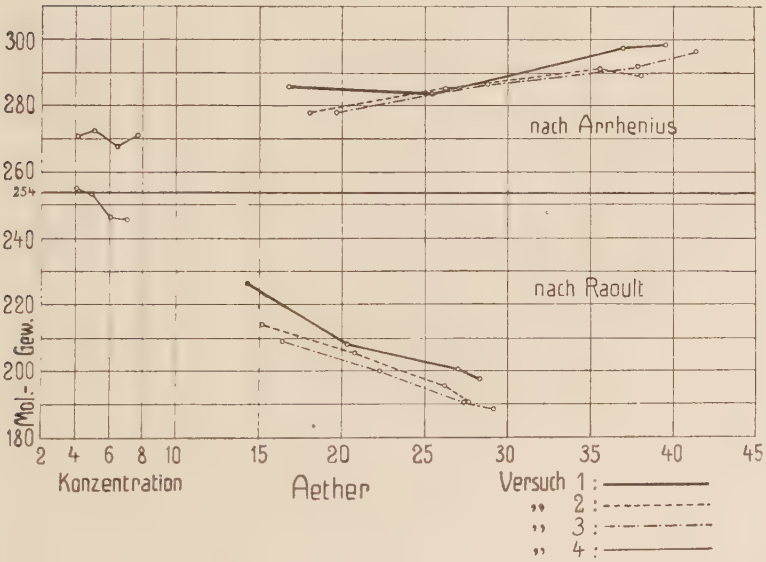
300
280
260
254
240
220
200
180
Mol.-Gew.
nach Arrhenius
nach Raoult
2 4 6 8 10 15 20 25 30 35 40 45
Konzentration
Aether
Versuch 1:
„ 2:
„ 3:
„ 4:

Fig. 12.

weise annähernd konstant ist, während es nach der Raoultschen Berechnung einen abnehmenden Gang zeigt. Die drei ersten Versuche stimmen gut überein, und der vierte bei niedrigen Konzentrationen hat auch nach dieser Methode im Gegensatz zu Schwefelkohlenstoff befriedigende Werte geliefert.

Zusammenfassung.

Zum Zwecke eines Vergleichs sind die sämtlichen Werte bei beiden Lösungsmitteln in Figur 11 und 12 graphisch dargestellt worden und sieht man daß sich Äther gerade umgekehrt verhält wie Schwefelkohlenstoff. Die in den beiden Figuren angegebenen Nummern der Versuche sind den auf den Seiten 57 ff. beschriebenen analog. Während bei diesem die nach der Arrhenius'schen Methode berechneten Molekulargewichte einen starken Gang nach aufwärts zeigen, sind sie bei jenem annähernd konstant; nach der Raoultschen Berechnungsweise sind die Molekulargewichte bei Schwefelkohlenstoff konstant, bei Äther zeigen sie einen abwärts gerichteten Gang. Dies gilt auch für geringe Konzentrationen. Unberücksichtigt ist bei sämtlichen Versuchen die Korrektur durch den Flüchtigkeitskoeffizienten, der ja bei diesen Lösungsmitteln für alle Konzentrationen annähernd gleich und relativ klein ist, sodaß die Korrektur am Gesamtbild nichts wesentlich ändert. Durch diese Versuche ist wahrscheinlich gemacht, daß der Äther die anfangs erwähnte Erscheinung der „Solvatation" zeigt.

V. Theoretische Betrachtungen.

Die Abweichungen der nach der Beckmann-Liescheschen Methode gefundenen Dampfdruckwerte des Jods über seinen gesättigten Lösungen gegen die berechneten Werte des festen Jods konnten nur dadurch erklärt werden, daß bei Schwefelkohlenstoff, Äther und Benzol, wo sich die erheblichen Differenzen zeigten, nicht reines Jod sondern eine Additionsverbindung oder eine Verbindung mit dem Lösungsmittel in Form einer festen Lösung als Bodenkörper angenommen wurde. Diese Annahme wurde durch folgende Beobachtungen unterstützt. Es war auffallend, daß das Jod aus den verschiedenen Lösungsmitteln nach dem Sieden beim Erkalten in verschiedener Weise auskristallisierte. Durch genauere Beobachtungen dieser Erscheinungen wurde folgendes festgestellt: Aus Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff kristallisierte alles Jod in Tafeln ähnlich den Kristallen des reinen Jodes aus, während aus Benzol und Äther sich eine fest zusammengebackene Masse bildete. Bei Schwefelkohlenstoff zeigte sich ebenfalls die vorerwähnte Erscheinung des Zusammenbackens, jedoch war ein größerer Teil des Jods in pyramidenähnlichen Formen auskristallisiert. Diese Kristallisation des Jods hat P. Groth[1]) bereits beschrieben. Eine chemische Untersuchung der schmierigen Masse hätte vielleicht etwas Aufschluß über diese Vorgänge herbeiführen können, sie bot jedoch Schwierigkeiten, sodaß vorläufig von ihr abgesehen wurde. Eine andere Erscheinung, die ja hiermit nicht in direktem Zusammenhang steht, auf die

[1]) P. Groth, Chem. Kristallographie (1906).

aber V. Kurbatow[1]) in einer neueren Arbeit hingewiesen hat, wurde auch von mir bestätigt. Unterwirft man die von den schmierigen Produkten abgegossenen Mutterlaugen der raschen Verdunstung, so zeigten sich bei diesen drei Lösungsmitteln neben blättrigen Jodkristallen dendritenartige Formen und Ausblähungen, die Kurbatow für eine allotrope Modifikation des Jods hält und die sich speziell beim Auskristallisieren aus diesen Lösungsmitteln bildet. Die angeführten Beobachtungen machen jedenfalls wahrscheinlich, daß in Benzol, Äther und Schwefelkohlenstoff während des langen Siedens eine Veränderung der Lösung eingetreten sein mußte.

Für Äther, der ja ein analoges Verhalten wie die anderen sauerstoffhaltigen Lösungen zeigen konnte, war das nicht überraschend. Ebenso war bei Benzol anomales Verhalten zu erwarten, wo die Bildung einer festen Lösung von Jod in demselben von E. Beckmann und A. Stock[2]) schon konstatiert worden war. Sie ließen eine Jodbenzollösung ausfrieren und zeigten, daß in dem Benzoleis Jod, und zwar stets in konstantem Verhältnis, mit auskristallisiert war.

Auch die für die verschiedenen Konzentrationen bei den verschiedenen Lösungsmitteln gefundenen α-Werte zeigen, daß hier ein charakteristischer Unterschied im Verhalten der verschiedenen Lösungsmittel vorliegt.

Wie früher erwähnt, ist α für Äther eine Konstante, während es bei den übrigen violetten Lösungsmitteln mit wachsender Konzentration mehr oder weniger stark abnimmt. Dies zeigt, daß, wie E. Beckmann vermutet hat, die Farbe der Lösung damit im Zusammenhang steht, ob sich eine Additionsverbindung gebildet hat oder ob reines Jod in der Lösung vorliegt.

In jüngster Zeit hat nun Dolezalek[3]) Betrachtungen

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **56**, 230 (1908).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **17**, 123 (1895).
[3]) Ebenda **64**, 727 (1908).

über binäre Gemische veröffentlicht und es konnten seine Ausführungen zur Erklärung der hier vorliegenden Verhältnisse mit herangezogen werden. Er hat auf Grund genauer Dampfdruckmessungen binärer Flüssigkeitsgemische von v. Zawidzki[1]) bewiesen, daß die Partialdrucke der Komponenten über solchen Gemischen beliebiger Konzentration proportional seien der aktiven Masse dieser Komponenten und daß diese wiederum gleich dem Molenbruch, d. h. dem Verhältnis der Molekülzahl der einen Komponente dividiert durch die Gesamtzahl der Moleküle zu setzen seien, vorausgesetzt, daß weder Verbindung der beiden Komponenten noch Assoziation einer derselben statt hätte. Es ist also, wenn p und π die Partialdrucke der Komponenten, ν die Zahl der pro ein Molekül der einen Komponente vorhandenen Moleküle der anderen Komponente bedeutet, p_0 und π_0 Konstanten sind, die den Sättigungsdrucken der verflüssigten Monomoleküle der reinen Komponenten gleich zu setzen sind[2]):

$$p = p_0 \frac{1}{1+\nu}; \quad \pi = \pi_0 \frac{\nu}{1+\nu}.$$

Es wären also die Ausdrücke

$$p\ (1+\nu)$$

und

$$\pi \cdot \frac{1+\nu}{\nu}$$

konstant und zwar gleich den Dampfdrucken der reinen flüssigen Komponenten bei der Untersuchungstemperatur, vorausgesetzt, daß bei der Verflüssigung keine Polymerisierung eintrete. Nähme man die Bestimmung bei steigender Temperatur vor, etwa bei den Siedepunkten der Lösungen, so müßte ein Anwachsen der Werte entsprechend der Zunahme der Dampfdrucke der reinen flüssigen Komponenten ganz unabhängig von dem Sättigungsgrade der

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **35,** 129 (1900).

[2]) Ebenda **64,** 729 (1908).

Lösungen erfolgen. Diese Überlegungen lassen sich nun auch auf den Fall übertragen, daß eine der Komponenten einen festen flüchtigen Stoff wie dies bei den Jodlösungen der Fall ist, darstellt, und kann dies ebenfalls zur Erklärung der bei den früher erwähnten Siedeversuchen aufgetretenen Anomalien dienen.

Wie bereits mehrfach ausgeführt, kann man aus den Werten für die α-Bestimmungen die Partialdrucke des Jods über der betreffenden Lösung ermitteln und wenn man nun mit Hilfe dieser Partialdruckwerte und des Barometerstandes während des betreffenden Versuches die Partialdrucke des Lösungsmittels berechnet, so sind, da die Konzentration des Jods in der flüssigen Phase auch bestimmt wurde, alle Daten gegeben, um die Berechnung der p_o-Werte nach der oben angegebenen Formel ausführen zu können. Vergleicht man dann diese Werte mit den gesättigten Dampfdrucken der reinen Lösungsmittel bei den betreffenden Temperaturen, so kann festgestellt werden, inwieweit die untersuchten Lösungen den Anforderungen idealer Stoffgemische entsprechen. Die erforderlichen Werte für die gesättigten Dampfdrucke bei den gewünschten Temperaturen mußten allerdings nach den Daten von Régnault,[1]) soweit die Siedetemperaturen genau bestimmt waren, graphisch interpoliert werden. Für Chloroform, wo die Régnaultschen Werte zu hoch sind, wurden unter Zugrundelegung des Siedepunktes 61,2°[2]) Vergleichswerte graphisch interpoliert.

In der nachstehenden Tabelle sind nun die Versuchsergebnisse zusammengestellt und zwar in folgender Weise: In Spalte 1 befindet sich die Nr. des Versuchs, unter der er in den entsprechenden früher angeführten Tabellen[3]) zu finden ist; Spalte 2—4 enthalten die ebenfalls schon aufgeführten Konzentrationen des Jods und den Barometer-

[1]) Mèm. de l'Acad., **26**, 339 (1862); vgl. Landolt-Börnstein, 3. Aufl. 1905.

[2]) Beilstein I, 145 (1893).

[3]) s. pag. 48ff.

Nr.	g Jod auf 100 g Lösungsmittel		Barometerstand	π	p	$1+\nu$	p_0 ber.	p_0 nach Régnault	Temperaturbereich
	Lösung	Dampf							
Äther.									
						1,0000	—	760,0	35,5
2	3,725	0,0184	757,3	0,0406	757,26	1,0109	765,5		
4	19,288	0,0881	757,8	0,194	757,61	1,0562	800,2		
6	38,764	0,178	748,8	0,388	748,41	1,1129	832,9		
7	40,84	0,183	751,2	0,400	750,8	1,1190	840,1	814,0	37,15
Schwefelkohlenstoff.									
						1,0000	—	760,0	46,2
2	2,946	0,0533	755,2	0,120	755,08	1,0088	761,7		
6	46,59	0,674	762,8	1,536	761,26	1,1394	867,4	850,0	49,7
Chloroform.									
						1,0000	—	760,0	61,2
4	3,244	0,460	755,2	1,63	753,57	1,0152	765,0		
7	6,962	0,888	753,6	3,13	750,47	1,0327	775,0		
8	9,353	1,137	734,5	3,90	730,6	1,0439	762,7[1]		
10	11,00	1,284	750,0	4,50	745,5	1,0517	783,3	784,0	62,1
Tetrachlorkohlenstoff.									
						1,0000	—	760,0	76,6
4	2,436	0,743	755,6	3,38	752,22	1,0148	763,3		
7	7,737	2,041	743,2	9,07	734,13	1,0468	768,5		
9	8,918	2,295	745,6	10,22	735,38	1,0540	775,1		
11	11,62	2,660	762,0	12,08	749,92	1,0704	802,7	793,0	77,95
Benzol.									
						1,0000	—	760,0	80,3
2	5,302	0,819	755,0	1,89	753,11	1,0163	765,3		
6	30,538	3,452	752,3	7,89	744,41	1,0938	814,2		
7	71,327	5,848	746,8	13,17	733,63	1,2191	894,4		
9	128,80	7,729	746,4	17,31	729,09	1,3955	1017,4	992,0	86,6

[1]) Wert infolge geringen Barometerstandes zu niedrig.

druck; in Spalten 5 und 6 sind die Partialdrucke des Jods und Lösungsmittels, in Spalte 7 die Größe $1+\nu$, in Spalte 8 die berechneten p_o-Werte und in den beiden letzten Spalten die nach Régnault ermittelten gesättigten Drucke der reinen Komponenten für den betreffenden Temperaturbereich verzeichnet.

Bei Vergleich der Werte in Spalte 8 und 9 erkennt man leicht, daß für die violetten Lösungen in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff die Zunahme der p_o-Werte nur wenig diejenigen der wahren gesättigten Dampfdrucke übersteigt, daß aber im Falle des Benzols und Äthers dieser Unterschied ein beträchtlicher ist. Ein solches Verhalten entspricht nun nach Dolezalek solchen Stoffgemischen, bei denen eine Addition von Komponenten eintritt. Wie von ihm speziell an Chloroform-Acetongemischen dargelegt worden ist, muß das Verhältnis von gemessenem Partialdruck zu Molbruch größer sein als der für die betreffende Temperatur ermittelte Dampfdruck der reinen Komponente. Auch diese Versuche bestätigen also die Auffassung, daß die braunen bezw. roten Lösungen des Jods größere Mengen von Additionsverbindung enthalten als die violetten. Man erkennt aber auch, daß bereits beim Schwefelkohlenstoff wenigstens bei höheren Konzentrationen die Bildung von Additionsverbindungen angezeigt wird.

Dolezalek hat auch weiterhin gezeigt, wie der Additionsgrad aus den Dampfdrucken zu berechnen ist. Nimmt man nämlich auch für diesen Fall an, daß die Molenbrüche der unverbundenen Komponenten den Partialdrucken über dem Gemische proportional sind, so gehen die obigen Gleichungen über in

$$p = p_o \frac{Z_{J_2}}{Z_{J_2} + Z_L + Z_{LJ_2}}; \quad \pi = \pi_o \cdot \frac{Z_L}{Z_{J_2} + Z_L + Z_{LJ_2}}.$$

worin Z_{J_2} die Molekülzahl freien Jods, Z_L die des freien Lösungsmittels und Z_{LJ_2} diejenigen der Additionsverbindung darstellt. Unter Anwendung einer erweiterten Form des

Massenwirkungsgesetzes, die schon von M. Planck angegeben wurde, läßt sich dann aus den Dampfdrucken p und p_0 bezw. π und π_0 und den Molekülzahlen der zusammengebrachten Komponenten sowohl die Menge der assoziierten Verbindung als auch die Konstante der Additionsreaktion berechnen, vorausgesetzt daß die Molekularverbindung von jeder Komponente nur ein Molekül enthält.[1])

Bei dem vorliegenden Versuchsmaterial ist eine solche Berechnung nicht ausführbar, da die Versuche nicht isotherm ausgeführt sind und wohl auch die erwähnten Interpolationen der gesättigten Dampfdrucke der Lösungsmittel einer genügenden Genauigkeit entbehren; doch ist zweifellos durch die Ausführungen von Dolezalek ein Weg gezeigt, zu einer genauen quantitativen Bestimmung des Additionsbereiches bezw. der Konstanten der Additionsreaktion zu gelangen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **64**, 732ff., 742 (1908).

Zusammenfassung.

1. Im Anschluß an die Arbeit von E. Beckmann und W. Gabel wurde gezeigt, daß die Molekulargröße des Jods auch in Schwefelkohlenstoff und Äther dem einfachen Molekül J_2 entspricht.

2. Für Schwefelkohlenstoff und Äther wurden der Flüchtigkeitskoeffizient a bei niederen Konzentrationen und die molekulare Siedepunktserhöhung neu bestimmt.

3. Die Beckmann-Lieschesche a-Bestimmungsmethode wurde hinsichtlich ihrer Genauigkeit einer Prüfung unterworfen. Dazu wurden Dampfdruckbestimmungen des Jods über seinen siedenden gesättigten Lösungen ausgeführt und diese Werte mit dem Dampfdrucke des festen Jods bei den gleichen Temperaturen verglichen. Ferner wurde die maximale Löslichkeit des Jods in den betreffenden Lösungsmitteln beim Siedepunkt derselben festgestellt.

4. Der Dampfdruck des festen Jods wurde nach einer dynamischen Methode für einen Temperaturbereich von $+35^0$ bis 86^0 neu bestimmt. Die hierbei erhaltenen Werte stimmen mit den neuerdings von Baxter, Hickey und Holmes veröffentlichten Werten überein. Bei einem Vergleich dieser Werte mit den Dampfdrucken des Jods über den Lösungen zeigte sich die hinreichende Genauigkeit der a-Bestimmungsmethode, sofern nicht durch Bildung von Additionsverbindungen des Jods mit dem Lösungsmittel oder anderweitige Veränderung des Bodenkörpers Abweichungen eintreten; derartiges wurde für Äther und Benzol, wahrscheinlich auch für Schwefelkohlenstoff festgestellt.

5. Die von E. Beckmann und W. Gabel bei einigen Lösungen beobachtete Änderung des Flüchtigkeitskoeffizienten a mit der Konzentration wurde bis zur Sättigungskonzentration verfolgt, wobei es sich ergab, daß nur der das Jod mit brauner Farbe lösende Äther konstante a-Werte lieferte; bei den übrigen Lösungsmitteln zeigte sich bei steigender Konzentration eine Abnahme derselben.

6. Ein auf Grund der Betrachtungen von Dolezalek über die Partialdrucke binärer Gemische angestellter Vergleich der mit Hilfe der gewonnenen Daten berechneten Dampfdrucke der Lösungsmittel mit ihren von Régnault direkt gefundenen gesättigten Dampfdrucken machte es wahrscheinlich, daß in einzelnen siedenden Lösungen Additionsverbindungen des Lösungsmittels mit Jod vorhanden sind, was bei Benzol und Äther, die stärkere Abweichungen ergaben, der Fall zu sein scheint.

7. Auch der auf Grund der Vorstellungen von P. Walden und M. Centnerszwer über die Ursache der Abnahme des Molekulargewichts bei wachsender Konzentration im Falle von Solvatation angestellte Vergleich im ebullioskopischen Verhalten von Jod in Schwefelkohlenstoff und Äther berechtigt zu der Annahme des Vorhandenseins von gebundenem Jod in der siedenden Ätherlösung.

Lebenslauf.

Ich, Carl Naumann, evang.-luther. Konfession, wurde am 20. Februar 1882 als Sohn des Fabrikanten Carl Naumann zu Sebnitz i. Sa. geboren, besuchte vom Jahre 1888 ab die Bürgerschule meiner Vaterstadt, trat sodann Ostern 1895 in die Realschule zu Dresden-Friedrichstadt (Freimaurer-Institut) ein, welche ich Ostern 1898 mit dem Berechtigungszeugnis zum einjährig-freiwilligen Militärdienst verließ, und absolvierte hierauf den 7 semestrigen chemischen Kursus der Königlichen Gewerbeakademie in Chemnitz bis Michaelis 1901. Nach praktischer Tätigkeit in verschiedenen Fabriken und Laboratorien wurde ich Michaelis 1903 an der Universität Leipzig behufs Studiums der Chemie immatrikuliert, woselbst ich im August 1906 das chemische Verbandsexamen bestand. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen bezw. Praktika der Herren Dozenten: Beck, Beckmann, Credner, Deussen, Hantzsch, Heller, Lockemann, Miehe, Pfeffer, Reinisch, Wiener und Zirkel. Allen meinen verehrten Lehrern bin ich zu großem Dank verpflichtet.